



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**VYSOKORYCHLOSTNÍ SLINOVÁNÍ KERAMICKÝCH
MATERIÁLŮ**

HIGH-SPEED SINTERING OF CERAMIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Martin Chvíla

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Václav Pouchlý, Ph.D., ING-PAED IGIP

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Martin Chvíla**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Václav Pouchlý, Ph.D., ING-PAED IGIP**
Akademický rok: 2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Vysokorychlostní slinování keramických materiálů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

V rámci přípravy pokročilých keramických materiálů se používá důležitý technologický krok výpalu – slinování. V průběhu slinování dochází k významnému snížení porozity keramického tělesa a tím získání jeho charakteristických vlastností. Během posledních let se objevují nové progresivní slinovací techniky, které dokážou bez defektně slinout těleso pomocí vysokých rychlostí ohřevu (až 1000°C/min). V rámci bakalářské práce bude úkolem studenta popsat jednotlivé druhy vysokorychlostního výpalu a popsat jejich vliv na výsledné vlastnosti či mikrostrukturu.

Cíle bakalářské práce:

- Rešerše na téma výpalu keramických materiálů nekonvenčními metodami (např. microwave sintering, cold sintering)
- Rešerše na téma výpalu keramických materiálů vysokou rychlostí ohřevu (např. Spark Plasma Sintering, Flash Sintering)

Seznam doporučené literatury:

GERMAN, Randall M. Sintering Theory and Practice. New York: Wiley, c1996. ISBN 0-471-05786-x.
CARTER, C. Barry and M. Grant NORTON. Ceramic materials: science and engineering. New York: Springer, 2007. ISBN 0-387-46270-8.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Moderní keramické materiály plní klíčové funkce v řadě aplikací ve všech průmyslových odvětvích. Proces přípravy moderních keramických materiálů zahrnuje důležitý technologický krok – slinování. V posledních letech se využívá technologií, které používají ke slinování elektrická pole. Tyto technologie se nazývají nekonvenční technologie slinování (např. Spark Plasma Sintering, Flash Sintering) a znamenají slibný pokrok ve výrobě pokročilých keramických materiálů. Tyto nové technologie se vyznačují časovou i energetickou úsporností a také lepšími dosažitelnými užitnými vlastnostmi materiálů. V posledních letech je slinování pomocí Spark Plasma Sintering předmětem mnoha výzkumů. Dosud však nejsou všechny okolnosti slinování v Spark Plasma Sintering úplně vysvětleny.

Úlohou této práce bylo shrnout poznatky o přípravě pokročilých keramických materiálů pomocí nekonvenčních technologií slinování. Dále byl pomocí experimentů sledován vliv rychlosti ohřevu slinování v Spark Plasma Sintering na velikost aktivační energie slinování, která je potřebná pro slinování materiálu $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol. \% Y}_2\text{O}_3$ s ohledem na mikrostrukturu.

V rámci práce se prokázala časová i energetická úspornost vyšších rychlostí ohřevu (750°C/min oproti 50°C/min) při použití technologie Spark Plasma Sintering. Relativní hustota vzorků vyrobených různou rychlostí ohřevu za konstantního tlaku se téměř neměnila. Vyššími rychlostmi bylo ovšem dosaženo vysoké relativní hustoty a smrštění už při nižších teplotách. Metodou Master Sintering Curve bylo zjištěno, že aktivační energie slinování klesá při zvyšování rychlosti ohřevu slinování.

KLÍČOVÁ SLOVA

Spark Plasma Sintering, rychlost ohřevu slinování, aktivační energie slinování, ZrO_2

ABSTRACT

Modern ceramic materials are of a key function in a number of applications in all industrial sectors. The process of preparation of the modern ceramic materials includes an important technological step – sintering. Recently methods operating also with sintering by an electric field have been used. These methods are called non-conventional sintering methods (Spark Plasma Sintering, Flash Sintering etc.) and they represent a promising progress in the manufacturing of advanced ceramic materials. These methods provides time and energy saving, and materials produced by these technologies can achieve better specific properties. The sintering in Spark Plasma Sintering have been in the past few years subject of intensive research. Nevertheless, all the sintering conditions (for example the sintering mechanism) in Spark Plasma Sintering are not completely clarified.

The aim of this thesis is to summarize the findings about the preparation of advanced ceramic materials using the non-conventional methods of sintering. During experimental work, the effect of the heating rate while sintering by the Spark Plasma Sintering method on the amount of activation energy of sintering that is needed for sintering of the material $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol. \% Y}_2\text{O}_3$ with regard to the microstructure has been investigated.

During the thesis was proved that the time and energetic efficiency is increased using the Spark Plasma Sintering method with higher rating rate (50°C/min compared to 750°C/min). The relative densities of samples manufactured by using different heating rate with constant pressure stayed almost unchanged. By using higher heating rates, it was possible to achieve a high relative density and shrinkage already at lower temperature. The method of Master Sintering Curve proved that the activation energy of sintering decreases when higher heating rates of sintering were used.

KEYWORDS

Spark Plasma Sintering, heating rate, activation energy of sintering, ZrO_2

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

CHVÍLA, Martin. Vysokorychlostní slinování keramických materiálů [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-20]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/117592>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. 53 s. Vedoucí práce Ing. Václav Pouchlý , Ph.D., ING-PAED IGIP.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité zdroje informací.

V Brně dne 22. 5. 2019

.....

podpis autora: Martin Chvíla

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval všem, co mi pomohli k vypracování teoretické i experimentální části bakalářské práce, především Ing. Václavu Pouchlému, Ph.D., ING-PAED IGIP za jeho odborné vedení, čas a hlavně znalosti, které mi věnoval k docílení výsledků v praktické části. Dále chci poděkovat pracovníkům výzkumného centra CEITEC za rady při práci na vědeckých přístrojích a také děkuji Ing. Drahomíře Janové za vyhotovení snímků SEM analýzy.

OBSAH

1	ÚVOD	13
2	CÍLE PRÁCE	14
3	TEORETICKÁ ČÁST	15
3.1	PŘÍPRAVA KERAMICKÉHO PRÁŠKU	15
3.2	TVAROVÁNÍ	16
3.3	ODSTRAŇOVÁNÍ POJIVA	18
3.4	SLINOVACÍ PROCES	18
3.4.1	Úvod	18
3.4.2	Hnací síla	19
3.4.3	Difuze	20
3.4.4	Aktivační energie slinovacího procesu	22
3.4.5	MSC – „Master Sintering Curve“	22
3.5	KONVENČNÍ TECHNOLOGIE SLINOVÁNÍ	24
3.6	NEKONVENČNÍ TECHNOLOGIE SLINOVÁNÍ	25
3.6.1	Spark Plasma Sintering	26
3.6.2	Microwave sintering	28
3.6.3	Flash Sintering	29
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
4.1	POUŽITÝ MATERIÁL	31
4.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ	31
4.3	STANOVENÍ HUSTOTY	33
4.4	URČENÍ AKTIVAČNÍ ENERGIE	34
4.5	HODNOCENÍ MIKROSTRUKTURY	34
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	36
5.1	VÝSLEDKY VYSOKÉ RYCHLOSTI OHŘEVU	36
5.2	SPOTŘEBA ELEKTRICKÉ ENERGIE	36
5.3	VÝSLEDKY MĚŘENÍ HUSTOTY	37
5.4	PRŮBĚH SMRŠTĚNÍ BĚHEM SLINOVÁNÍ	38
5.5	VÝVOJ RELATIVNÍ HUSTOTY BĚHEM SLINOVÁNÍ	39
5.6	MASTER SINTERING CURVE	40
5.7	VÝSLEDKY MIKROSTRUKTURY SLINUTÉHO KERAMICKÉHO MATERIÁLU	41
6	ZÁVĚR	43
	BIBLIOGRAFIE	44
	SEZNAM ROVNIC	49
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	50
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ	51
	SEZNAM OBRÁZKŮ	52
	SEZNAM TABULEK	53

1 ÚVOD

Pojem keramika dnes zahrnuje širší oblast materiálů, než tomu bylo dříve. Původně se jednalo pouze o tradiční keramiku a nyní se z ní oddělila skupina materiálů nové generace, které ovlivňují náš život. Pokročilá keramika má oproti tradiční keramice řízenou mikrostrukturu, vyšší užitné vlastnosti (např. mechanické vlastnosti) a vyrábí se ze syntetických prášků. Hraje významnou roli v průmyslu, letectví, dopravě, medicíně, obraně, průzkumu vesmíru a komunikačních zařízeních. Zahrnuje elektrokeramiku, optoelektronickou keramiku, supravodivou keramiku, piezoelektrické a dielektrické keramiky a další typy keramik [1].

Definice popisuje keramiku jako anorganickou, nekovovou látku, která je připravena z práškových materiálů a je vyráběna tepelným zpracováním. Keramika vykazuje charakteristické vlastnosti jako je vysoká tvrdost a pevnost, nízká hustota a tepelná vodivost a křehkost. Vlastnosti pokročilých keramik představují určitý pokrok nad touto definicí.

Moderní aplikované vědy umožnily vývoj nových keramických materiálů, které vykazují různé variace užitných vlastností. Výsledkem jsou keramické výrobky, které mohou mít vysokou lomovou houževnatost a elektrickou vodivost porovnatelnou s některými kovy.

Vývoj pokročilé keramiky pokračuje rychlým tempem a představuje revoluci materiálů a jejich vlastností. Pokročilá keramika má obrovský rozsah vlastností a použití. Tyto keramické materiály poskytují jedinečnou kombinaci stability při vysoké teplotě, odolnosti proti korozi a houževnatost [2]. Jsou nezbytné pro širokou škálu aplikací, kde je žádoucí zlepšení energetické účinnosti, ochrany životního prostředí, balistické ochrany, životnosti a provozních nákladů. Pokrok ve výzkumu v této oblasti by se ovšem neobešel bez nových pokroků v chemii. [3]

Není pochyb o tom, že moderní keramické materiály nabízejí vynikající výkon, jsou dlouhodobě funkční, plní klíčové funkce v širokém spektru technologických aplikací a nemohou být snadno nahrazeny jinými materiály [3].

Keramika se vyrábí z keramických prášků, ty však musí být vhodně upraveny. Z upravených prášků se různými metodami vyrábí keramické práškové polotovary, které je třeba před slinováním důkladně vysušit. Některé technologie (např. SPS, 3.6.1) umožňují slinování keramiky bez vytvoření keramického práškového tělesa přímo z prášku vsypaného do formy.

V posledních letech se výzkum zabývá slinováním materiálů za přítomnosti elektrických a tepelných polí. Jedná se například o metody SPS a Flash sintering (kapitola 3.6), které přináší potenciální výhody. Mezi tyto výhody patří snížení doby slinování a slinovací teploty, což je velmi důležité z hlediska úspor energie a nízkých výrobních nákladů. Proč má elektrické pole vliv na rychlost slinování, není zatím zcela objasněno. Předpokládá se však, že Joulovo teplo, vznikající při průchodu proudu keramickým práškovým tělesem, je jedním z rozhodujících faktorů slinování, včetně současného zvýšení difuzních pochodů a snížení aktivační energie slinování. Tyto moderní metody slinování pokročilé keramiky umožňují jednodušší výrobu materiálů, které lze konvenčními metodami vyrobit s obtížemi. [4]

Materiálem pro experimentální část této práce byl vybrán tetragonální ZrO_2 částečně stabilizovaný 3 mol. % Y_2O_3 , jako zástupce nejpoužívanějších konstrukčních keramik. Tento materiál umožňuje transformaci z tetragonální na monoklinickou strukturu, což je doprovázeno zvýšením objemu (o 3 – 5 %). Toho se využívá pro zhouževnatění keramických materiálů, jelikož bylo zjištěno, že zabraňují šíření trhlin. Stabilizátory přidávané do ZrO_2 zabraňují či zpomalují jeho mikrostrukturální transformace. ZrO_2 se dále vyznačuje vysokým bodem tání (2710°C), vysokou tepelnou roztažností, nízkou tepelnou vodivostí, vysokou pevností a odolností vůči únavě materiálu. Ze ZrO_2 se vyrábí například čepele řezných nástrojů, kyslíkové sondy, tepelné izolace, korunky a můstky v zubním průmyslu aj. [5]

2 CÍLE PRÁCE

Cílem této práce je studium vlivu vysokých rychlostí ohřevu slinování nekonvenční slinovací technologií Spark Plasma Sintering na výslednou hustotu, slinovací chování, aktivaci energii slinování a mikrostrukturu $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol } \% \text{ Y}_2\text{O}_3$.

Tohoto cíle má být dosaženo pomocí zpracování literární rešerše, která obsahuje přípravu keramických materiálů, slinovací mechanismy, popis slinovacího děje a běžné a nekonvenční slinovací technologie. Nekonvenční technologie Spark Plasma Sintering bude využita pro slinování keramických vzorků, u nichž bude následně naměřena jejich hustota. Naměřené hustoty budou korelovány s použitými rychlostmi ohřevu. Hustoty budou přepočítány na smrštění vzorků a porovnány s příslušnými rychlostmi ohřevu. Bude vypočtena aktivací energie slinování v závislosti na rychlosti ohřevu slinování. Na závěr bude zkoumána mikrostruktura keramických vzorků, slinovaných různou rychlostí ohřevu.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Příprava keramického prášku

Základem přípravy keramiky je přesná úprava vstupních chemikálií z hlediska čistoty, vlhkosti a hrubosti, která je důležitá pro co nejdokonalejší homogenní výrobek. Prášky je možno vyrábět fyzikálními, fyzikálně chemickými, chemickými a elektrochemickými způsoby. Existuje mnoho metod pro syntézu keramických prášků. Ty lze obecně rozdělit dle typu reakce na reakce v pevné, plynné a kapalně fázi. [1; 6]

Syntéza v pevné fázi

Syntéza v pevné fázi („solid-state“) je jednoduchá a levná metoda, která spočívá v míchání dvou a více složek oxidů a/nebo uhličitánů a následné vysokoteplotní difuzi iontů obvykle okolo 1200 °C. Tento proces je známý jako vypalování nebo kalcinace. Produktem je homogenní těleso. Rychlost reakce závisí na rychlosti nukleace, rychlostech difúze iontů a kontaktním povrchu mezi reagujícími pevnými látkami. [7]

Syntéza v plynné fázi

Metoda syntézy v plynné fázi zahrnuje techniky chemické kondenzace par, syntéza mikrovlnnou plasmou či nízkotlakým plamenem. Výhodou těchto syntéz je časová úspora a možnost výroby velmi jemných nanoprášků. [8]

Syntéza v kapalně fázi

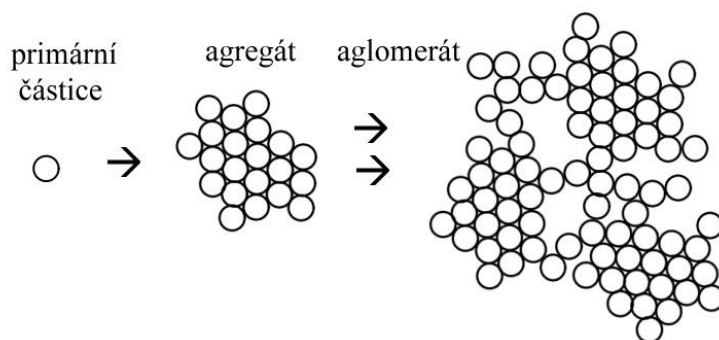
Do kategorie syntéz v kapalném stavu spadá koprecipitační syntéza. Touto syntézou je možno připravit keramické oxidy vysrážením precipitátů ze směsného roztoku kovových solí, který se smíchá se srážecím činidlem za snížení pH. Další metodou této kategorie je metoda sol-gel. Rozpouštěním organokovových sloučenin v rozpouštědle a následným odpařením kapaliny nebo přidání vhodného srážedla dojde k tvorbě gelu (polymerizace). Gel je pak dehydratován a kalcinován, aby se získal jemný a prášek. Výhodou metody sol-gel oproti konvenční syntéze v pevném stavu je použití nízkých teplot zpracování a získ jemného prášku s velkým povrchem. [7]

Velikost částic souvisí s měrným povrchem. Malé částice znamenají velký měrný povrch, což souvisí s velkou hnací silou pro slinování, lépe tedy dochází ke slinování. Závislost velikosti částic d_p a měrného povrchu A_{BET} , který lze získat z adsorpční metody BET, je popsána následující rovnicí [9]:

$$d_p = \frac{6000}{\left(\frac{A_{BET}}{\rho_s}\right)}, \quad (3.1)$$

kde ρ_s je teoretická hustota daného materiálu.

Jakýkoliv keramický prášek obecně sestává ze směsi primárních částic, agregátů a aglomerátů (Obr. 1). Agregát je označení pro skupinu primárních částic spojených kovalentními vazbami do geometrického útvaru, jehož měrný povrch je menší než měrný povrch všech obsažených volných primárních částic. Pojem aglomerát vyjadřuje volné uspořádání primárních částic, agregátů nebo směs těchto útvarů, které jsou pomocí slabých Van der Waalsových sil seskupeny ve velkém počtu. Celková měrná plocha aglomerátu je identická se součtem povrchů přítomných primárních částic a agregátů. [10]



Obr. 1 Rozdíl mezi agregáty a aglomeráty

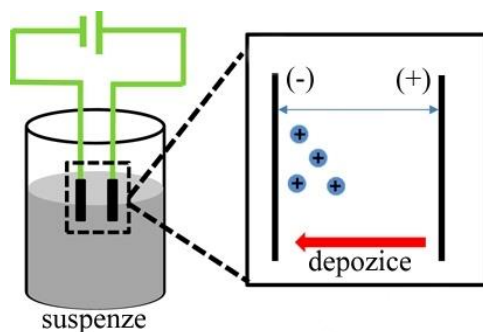
Stupeň aglomerace a morfologie vstupních surovin je podstatná pro výslednou mikrostrukturu. Prášky se dále z důvodu nevhodné morfologie a širokého spektra velikosti částic nebo velkých aglomerátů upravují přesíváním, mletím v mlecím zařízení (kulový mlýn, attritor, planetový mlýn) spolu s disperzním médiem (např. ethanol) nebo bez, a sušením. [6]

3.2 Tvarování

Dalším krokem přípravy je vytvarování kompaktního práškového tělesa. Pro výrobu požadovaného tvaru keramiky, či keramických kompozitů, se nejčastěji používají techniky jako elektroforetická depozice (EPD), lisování za studena (CP), izostatické lisování za studena (CIP), injekční vstřikování, vytlačování nebo „gel casting“ (GC). [11]

Elektroforetická depozice

EPD (Obr. 2) je nenáročná tvarovací metoda, kterou lze připravit keramické materiály pomocí stejnosměrného elektrického proudu. Je to poměrně nenáročný, rychlý a nízkonákladový proces, který má dva kroky. V prvním kroku se částice s elektrickým nábojem v kapalině uvedou do pohybu použitím elektrického pole v suspenzi (elektroforéza). V druhém kroku se částice shromažďují na jedné z elektrod a vytvářejí tak koherentní usazeninu. Po vysušení a odstranění elektrody má keramický polotovar („green body“, GB) tvar elektrody. Jediným omezením z hlediska možnosti odstranění keramické komponenty z elektrody je použití jednoduchých tvarů. Tímto způsobem lze také vyrábět vrstvené materiály, tenké filmy, vrstvy a povlaky na substrátech. [12]



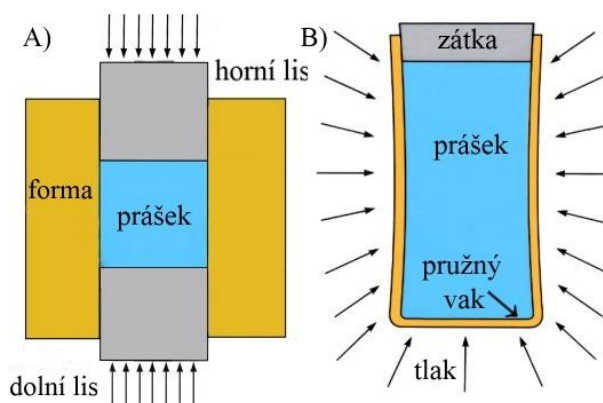
Obr. 2 Schéma elektroforetické depozice [13]

Lisování za studena

Technika CP (Obr. 3 A) spočívá v tom, že se prášek lisuje jednosměrně, uniaxiálním tlakem aplikovaným na prášek umístěný v prostoru mezi dvěma tuhými razníky [14]. Toto lisování se používá pro hromadnou výrobu tvarově jednoduchých dílů. Proces může být prováděn ze vstupního prášku nebo z keramického tělesa již po předchozí tvarovací technice za účelem zvýšení hustoty kompaktního GB [12]. Složitější tvary lze získat studeným izostatickým lisováním (CIP) [14].

Izostatické lisování za studena

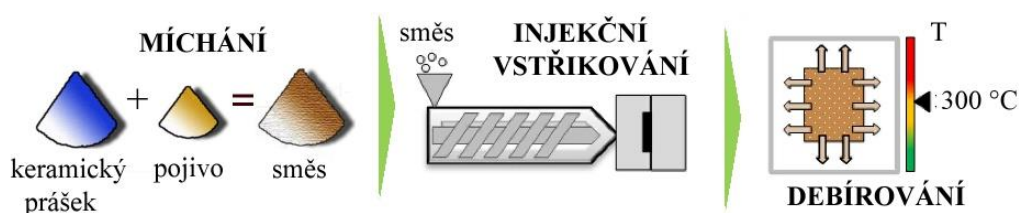
Izostatické lisování (Obr. 3 B) je metoda stlačování prášku tlaky z více směrů v kapalném médiu, tj. v emulzi na bázi vody, vysokotlakového oleje nebo v plynu, obklopující práškové těleso ve vaku. Existují dva typy izostatického lisování: mokrý vak a suchý vak. Během metody s mokrým vakem, je keramický práškový materiál v ohebné (obvykle polyuretanové) formě jednoduše ponořen v tlakovém médiu [15]. Metoda se suchým vakem se od té předchozí metody liší pouze tím, že flexibilní vak, takzvaná membrána, je zakotven uvnitř tlakové nádoby a tlak média se přenáší skrze tuto membránu na práškové těleso, které zůstává i po procesu zhutnění suché [15].



Obr. 3 Schéma lisování: A) unaxiální [16], B) izostatické [17]

Injekční vstřikování

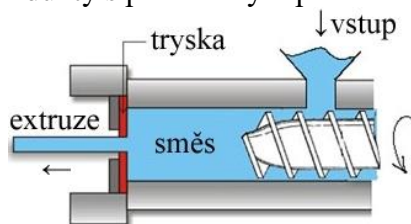
Injekční vstřikování (Obr. 4) je způsob zhutnění keramického prášku, při kterém je prášková směs vstřikována do dutiny formy pomocí šroubu otáčejícím se ve válci. Prášek je před vstřikováním smíchán s pojivem (nizkotavitelný polymer). Po vstřiknutí směsi do formy silou beranu, následuje ochlazení a odstranění kompaktního práškového tělesa. Poté následuje debírování, neboli odstranění pojiva [18]. To se provádí buď rozpouštěním pojiva, nebo tepelným oddělením, tj. zahříváním tělesa nad teplotu těkavosti pojiva. Metoda vstřikování je široce využívána pro výrobu malých dílů, které mají složité tvary, například lopatkové turbíny, vyráběné z karbidu křemíku a nitridu křemíku. Geometrií formy lze předejít nevhodnému smrštění [19].



Obr. 4 Injekční vstřikování – procesy [20]

Vytlačování

Vytlačování neboli extruze (Obr. 5), je podobná metodě vstřikování. Spočívá ve vytlačování keramické emulze šroubem nebo pístem skrze tvarovací trysku požadovaného tvaru. Takto lze vyrábět podlouhlé produkty s pravidelným průřezem [21].



Obr. 5 Schéma extruderu [22]

Gel casting

Gel casting je proces tvarování suspenze připravené z keramického prášku, smíchaného s roztokem organického monomeru. Keramická kaše se nalije do formy, ve které monomer polymerizuje. Tím vznikne gel, který váže částice keramického prášku do silné komplexní sítě. Takto vytvořený komponent může být ještě před slinováním opracován. Tento proces se používá k výrobě tvarově složitých dílů, jako jsou například rotorové turbíny.

Tvarování může probíhat také za vyšších teplot a to z důvodu lepšího zhutnění keramické suspenze, či za účelem povrchového vypálení, po kterém má GB pevný povrch vhodný pro manipulaci. [11]

3.3 Odstraňování pojiva

Jeden z kroků výroby keramického produktu je sušení resp. odstraňování pojiva, spojeného s předchozími operacemi. Kapaliny a pojivo, musí být z GB kompletně odstraněny ještě před vysokoteplotním slinováním. V důsledku nedostatečného vysušení může dojít k nadměrné tvorbě prasklin, dutin či dokonce k rozpadu keramického produktu. Po vysušení jsou keramické částice navzájem udržovány meziatomovými vazebními silami, takže nedojde k porušení keramického polotovaru. V průběhu sušení dochází ke změně rozměrů a smrštění. Na proces sušení mají vliv vnější faktory (teplota, tlak, vlhkost, velikost a tvar sušeného tělesa) a vnitřní faktory (tepelné vlastnosti sušeného materiálu, vlhkost a způsob vazby vlhkosti). [12]

3.4 Slinovací proces

3.4.1 Úvod

Slinování keramických materiálů je proces zahrnující konsolidaci keramických práškových částic zahříváním na vysokou teplotu pod bodem tání [6]. Je to tepelně aktivovaný proces, při kterém dochází ke snižování Gibbsovy energie systému, za současného rozvoje vazeb mezi částicemi v důsledku pohybu atomů. Obvykle je doprovázen objemovou kontrakcí a zhutňováním, což znamená snížení pórovitosti [12]. Vzniká tak polykrystalická hmota, v níž jsou původní částice navzájem pevně spojeny. Slinování čistých látek nastává již pod teplotou tání - obvykle 0,8-0,9 absolutní teploty tání [23].

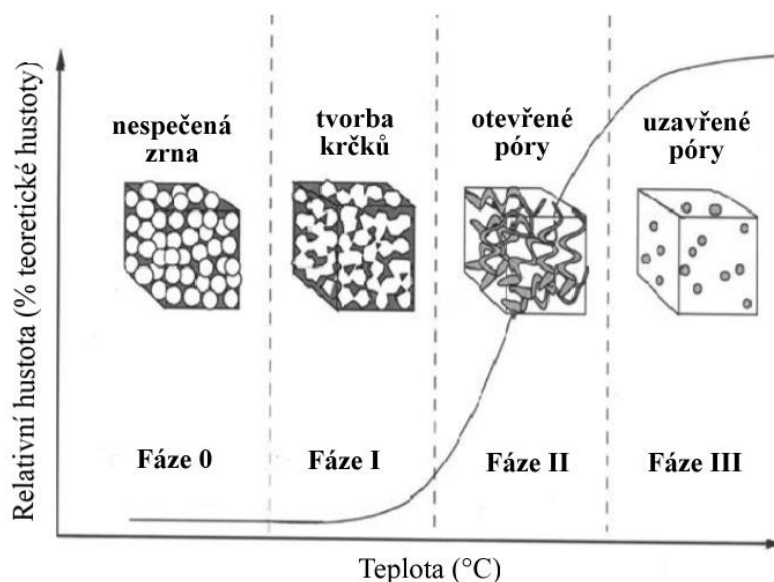
Existují tři druhy slinování s různými mechanismy zhutňování:

1. Slinování v pevné fázi: všechny složky zůstávají v celém průběhu procesu v pevném skupenství. Zhutňovací proces je doprovázen změnou tvaru zrna. Pohyb atomů je způsoben objemovou difuzí a difuzí atomů po hranicích zrn. [23]

2. Slinování v kapalně fázi: tvorba viskózní kapaliny (obvykle eutektikum s nízkou teplotou tání), která vyplňuje prostory pórů původního GB [24]. Ke zhutnění dochází zejména rozpouštěním a opětovým srážením tuhé látky, což umožňuje rychlou přepravu atomové hmoty [25].
3. Reaktivní slinování: při slinování reagují dvě nebo více složek. Zhutňování je provedeno vytvořením nové sloučeniny. [26]

Fáze procesu slinování

Obvykle se slinovací proces dělí z hlediska vývoje mikrostruktury do tří částí, přičemž nultá fáze znamená neslinutý keramický polotovár s oddělenými částicemi (Obr. 6). V počátku první fáze vzniká rychlý růst krčků mezi sousedními částicemi. To má za následek zvýšení pevnosti keramického tělesa za současného malého lineárního smrštění (3 až 5 %). Druhá fáze slinování je označována za fázi otevřené pórovitosti a má počátek při 40 – 50 % smrštění, za současného zhutnění až na 90 % teoretické hustoty. Postupně roste poměr délky a průměru pórů, až dochází ke kolapsu pórů. Tím se slinovací proces dostává do třetí fáze, která je nazývána fází uzavřené pórovitosti. Relativní hustota se pohybuje od 90 % a výše. Došlo k zániku otevřených pórů a keramické těleso obsahuje pouze póry uzavřené. K další regulaci uzavřené pórovitosti dochází především difúzním tokem po hranicích zrn. [27]



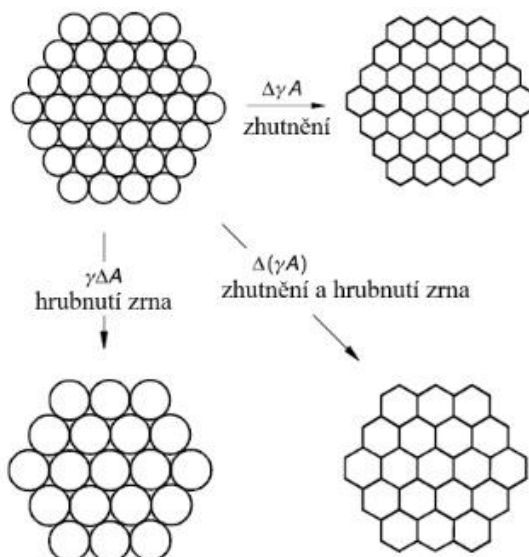
Obr. 6 Stádia procesu slinování [28]

3.4.2 Hnací síla

Hnací silou slinování je snížení celkové mezifázové energie. Celková mezifázová energie kompaktního prášku je vyjádřena jako γA , kde γ je specifická povrchová energie (na rozhraní) a A je celková kompaktní plocha rozhraní. Snížení celkové energie může být vyjádřeno jako (3.2):

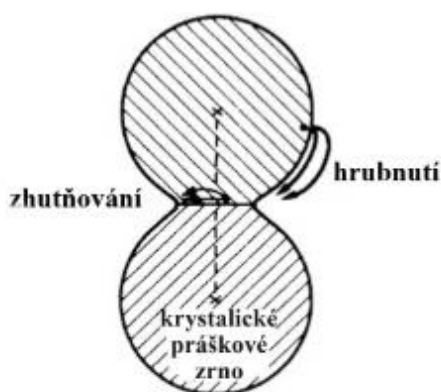
$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma \Delta A \quad (3.2)$$

Změna mezifázové energie ($\Delta\gamma$) způsobuje zhutnění a hrubnutí je důsledkem změny plochy rozhraní (ΔA), viz Obr. 7. Pro slinování v pevném stavu, se $\Delta\gamma$ vztahuje k nahrazení povrchového rozhraní pevná látka-plyn (s-v, „solid-vapour“) povrchovým rozhraním pevná látka-pevná látka (s-s, „solid-solid“). Jak je schematicky znázorněno na Obr. 7, redukce celkové mezifázové energie nastává přes zhutnění a růst zrna, které jsou základními jevy slinování. [29]



Obr. 7 Základní jevy provázející slinování v důsledku hnací síly $\Delta(\gamma A)$ [29]

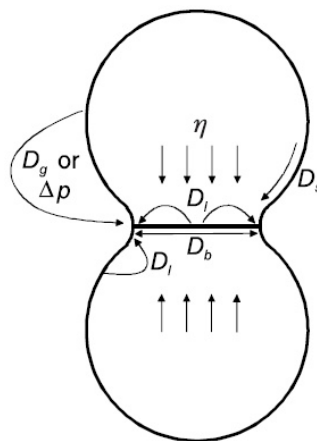
Zhutňovací procesy zajišťují přemístění atomů z oblasti hranic zrn, což způsobuje smršťování kompaktního keramického tělesa. Procesy hrubnutí zrna jsou mikrostrukturální změny, při kterých nedochází ke zmenšení vzdálenosti mezi středy zrn. Tyto pohyby jsou znázorněny na Obr. 8. [6]



Obr. 8 Mikrostrukturální změny vyplývající z pohybu atomů při slinování [6]

3.4.3 Difuze

Difuze je hlavním slinovacím mechanismem při slinování keramiky. Rozdíly v objemovém tlaku, koncentrace volných míst (vakancí), a tlak par vyvolávají tendenci k přemísťování atomů, což vede k transportu hmoty. Hlavní mechanismy atomového přesunu materiálu jsou mřížková difuze D_l , difuze po hranicích zrn D_b , vizkózní tok η , povrchová difuze D_s a difuze plynnou fází, která zahrnuje vypařování (resp. kondenzaci) Δp a plynnou difuzi D_g . Jak je zřejmé na Obr. 9, všechny tyto mechanismy transportují hmotu do oblasti krčku. Dominantní mechanismus se však může lišit například v závislosti na velikosti částic, poloměru krčku, teplotě a času daného systému. [29]



Obr. 9 Mechanismy transportu materiálu během slinování [29]

Atomová rychlost difúze je do značné míry závislá na typu přítomných poruch a jejich koncentraci. Difuzní přesun materiálu nastává, pokud existuje koncentrační gradient chemického potenciálu [30]. Jinak řečeno difuze je přesun atomů z míst o vyšší koncentraci do míst s nižší koncentrací. Pohyb hmoty lze vyjádřit tzv. tokem atomů anebo tokem vakancí. Difuzní přesun je popsán prvním (3.3) a druhým (3.4) Fickovým zákonem v závislosti na podmínkách geometrie a hraničních koncentracích, které se určují experimentálně [31].

$$J = -D \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (3.3)$$

Rovnice (3.3) vyjadřuje první Fickův zákon a uvádí, že atomový tok J (počet atomů na jednotku plochy za jednotku času) je v ustáleném stavu úměrný gradientu koncentrace dC/dx . Konstanta D označuje koeficient difuze (resp. difuzivitu) a je obvykle popsán v jednotkách cm^2/s [31]. V praxi je ovšem koncentrace závislá na čase t . Kvůli tomu se zavádí druhý Fickův zákon, který počítá se změnou koncentrace C , kdy není dosaženo ustáleného stavu. To se získává z prostorové derivace toku dle rovnice (3.4):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right). \quad (3.4)$$

Difuzní tok atomů J_a na krčku během slinování čisté sloučeniny je dán Herringovou rovnicí (resp. obecná rovnice toku) (3.5):

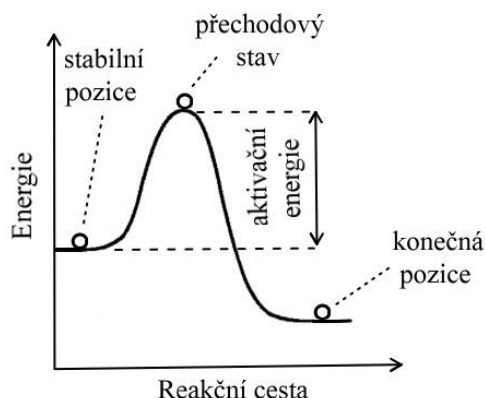
$$J_a = -\frac{D}{\Omega_a K_B T} \nabla(\mu_a - \mu_v), \quad (3.5)$$

kde Ω_a je atomový objem,
 K_B je Boltzmannova konstanta,
 T je absolutní teplota,
 μ_a je chemický potenciál atomů,
 μ_v je chemický potenciál vakancí.

V rovnici (3.5) se vyskytuje gradient chemického potenciálu $\nabla(\mu_a - \mu_v)$, který způsobuje pohyb hmoty. Výraz $D/K_B T$ představuje pojem mobilita, a to buď pro difuzi po hranici zrna nebo objemovou difuzí. [32]

3.4.4 Aktivační energie slinovacího procesu

Pro mikrostrukturální změny a chemické reakce, které probíhají ve fázi slinování, je nezbytné, aby byly atomy schopny pochybovat se v krystalické nebo nekrystalické struktuře materiálu. Existuje řada možných mechanismů, jak se může atom pohybovat v krystalické struktuře (kapitola 3.4.3). Uvažujeme-li energii atomu ve stabilní poloze a energii atomu ve stavu po změně polohy, je nutné, aby existovala vyšší energie atomu právě mezi těmito dvěma stavy. Pokud by tomu tak nebylo, nebyla by nutná žádná hnací síla ke změně polohy. Atom by se mohl svévolně pohybovat a tato pozice by nemohla být nazývána jako stabilní pozice atomu. Velikost energie, která musí být dodána za účelem překonání této energetické bariéry, se nazývá aktivační energie Q (Obr. 10). Důležitou roli v atomové difuzi hrají volná atomová místa a intersticiály, které poskytují volnou pozici pro atom, který má být uveden do pohybu. Po takovém pohybu může nové volné místo přijmout jiný atom a proces tak pokračuje s výsledkem homogenizace a zhutnění. [33]



Obr. 10 Kinetika aktivační energie

Arrheniova rovnice, vycházející z běžných chemických reakcí, se používá v situacích, kdy lze měřit difuzi s ohledem na teplotu. Slinování je složitý děj. Většina experimentů slinování umožňuje měření hustoty před a po slinování, ale není vždy možné sledovat difuzní pohyby a odhadovat difuzivitu. Proto byly vyvinuty jiné způsoby pro stanovení aktivační energie pro difuzi během slinovacího procesu. [34]

Izotermický způsob zjištění aktivační energie spočívá v odhadu času potřebného k dosažení cílové hustoty při určité teplotě. Velikost zhuštění se zaznamenává při každé teplotě, přičemž se vzrůstající teplotou klesá doba potřebná pro zhutnění. Toto chování se typicky sleduje pomocí dilatometru. Graf logaritmu dQ/dt a teploty bude vykazovat podobnost Arrheniovy rovnice. Sklon tohoto grafu udává naměřenou aktivační energii pro tento proces slinování. Vysoké rychlosti ohřevu mohou zakrýt některé změny, ke kterým dochází během počáteční fáze slinování. Kvůli těmto experimentálním potížím byla vyvinuta technika určení aktivační energie při konstantní rychlosti ohřevu. [34; 35]

Neizotermální způsob určení aktivační energie slinování materiálu vychází z funkce rychlosti ohřevu. Jedná se o „Constant Heating Rate“ (CHR) a „Master Sintering Curve“ (MSC). [35]

Metodu CHR poprvé použili Young a Cutler, kteří použili tři rychlosti ohřevu, jelikož rychlost zhutňování je funkcí rychlosti ohřevu. Změny ve zhušťování sledovali s ohledem na konkrétní teplotu. Pro každou rychlost ohřevu vynesli křivku zhuštění jako funkci teploty. Ze sklonu těchto křivek získali aktivační energii pro proces difuze při slinování. [34]

3.4.5 MSC – „Master Sintering Curve“

Vzhledem ke složitosti procesu slinování, nejsou k jeho popisu vhodné univerzální matematické modely. V roce 1996 představili Su a Johnson koncept MSC pro predikci chování keramiky během slinování, který vychází z matematicko-fyzikálních modelů, které souvisí

s okamžitým lineárním smrštěním s proměnnými časem a teplotou. Pomocí této křivky je možné určit aktivační energii slinování keramického materiálu a s určitou spolehlivostí předpovědět vývoj mikrostruktury. Rychlost změny lineárního smrštění je dána rovnicí (3.6) pro difuzní proces, jelikož difuze je dominantním mechanismem během slinování. [36; 37]

$$-\frac{1}{L_0} \cdot \frac{dL}{dt} = \frac{\gamma \Omega_a}{K_B T} \cdot \left(\frac{\Gamma_v D_v}{G^3} + \frac{\Gamma_b \delta D_b}{G^4} \right) \quad (3.6)$$

Rovnici (3.6), kde G je střední velikost zrn,
 L_0 je délka vzorku,
 $\frac{dL}{dt}$ je rychlost lineární změny délky vzorku,
 D_v je objemový difuzní koeficient,
 D_b je difuzní koeficient po hranicích zrn,
 δ je tloušťka hranice zrn,
 Γ je geometrický faktor,

lze za podmínek izotropního smrštění a pouze jednoho dominantního slinovacího mechanismu (objemová difuze nebo difuze po hranicích zrn), jelikož může být lineární smrštění převedeno na hustotu ρ dle rovnice (3.7):

$$-\frac{1}{L_0} \frac{dL}{dt} = \frac{d\rho}{3\rho dt}, \quad (3.7)$$

upravit do tvaru (3.8)

$$\frac{K_B}{\gamma \Omega_a D_0} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^n}{3\rho \Gamma(\rho)} d\rho = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt, \quad (3.8)$$

kde koeficient difuzivity D_0 a n závisí na dominantním slinovacím mechanismu, přičemž $D_0=(D_v)_0$ a $n=3$ pro objemovou difuzi, $D_0=(D_b)_0$ a $n=4$ pro difuzi po hranicích zrn. Po jednoduché úpravě rovnice (3.8) získáme rovnici (3.9):

$$\frac{K_B}{\gamma \Omega_a D_0} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^n}{3\rho \Gamma(\rho)} d\rho = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt, \quad (3.9)$$

kde levá strana rovnice (3.9), obsahující parametry vyjadřující vývoj mikrostruktury, které jsou závislé pouze na hustotě, lze zapsat jako funkci $\Phi(\rho)$. Pravou stranu rovnice (3.9), kde jsou proměnné závislé pouze na procesu difuze, lze zapsat jako funkci Θ . Funkce Θ obsahuje aktivační energii a závisí pouze na teplotě a času. Získáme tedy rovnici (3.10), která je definována jako MSC. [38; 35; 36; 37]

$$\Phi(\rho) = \Theta(t, T(t)) \quad (3.10)$$

Aktivační energie Q může být vypočtena použitím několika křivek MSC z procesů s různými rychlostmi ohřevu. Skutečná aktivační energie je ta, při které se profily křivek překrývají. Vhodná metoda pro zjištění překryvu křivek je například metoda nejmenších čtverců („Mean Residual Square“, MRS) nebo kritérium střední kolmé vzdálenosti („Mean Perpendicular Curve Distance“, MPCD). Jakmile je známa aktivační energie daného vzorku, je možné předpovídat chování vzorku během slinování jakoukoliv rychlostí ohřevu. [35; 38]

Master shrinkage curve

U modelu MSC vznikají omezení například při slinování složitějšího materiálu (lamelární kompozit [39]) a změně slinovacího mechanismu. Za předpokladu, že v celém procesu slinování dominuje pouze jeden slinovací mechanismus a také, že vývoj velikosti zrn v průběhu slinování je nezávislý na tepelné historii a je pouze funkcí hustoty, lze model MSC, který je závislý na hustotě, přepočítat na model „Master shrinkage curve“, který je závislý na smrštění z rovnice (3.7). Závislost je popsána rovnicí (3.11):

$$\frac{-K_B}{\gamma\Omega_a D_0} \int_{\rho_0}^{\varepsilon_f} \frac{(G(\varepsilon))^n}{\Gamma(\varepsilon)} d\varepsilon = \Theta(\varepsilon) = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt, \quad (3.11)$$

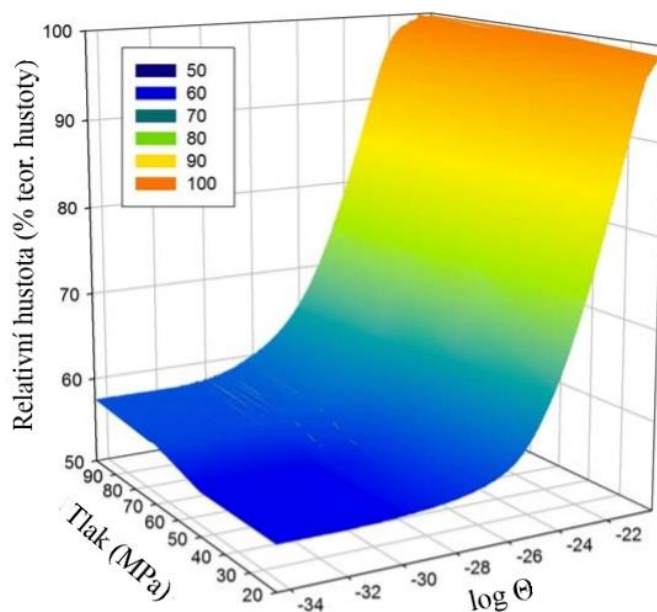
kde: ε_f je konečné smrštění,

ε je okamžité smrštění.

Pokud je model správný, musí existovat, obdobně jako u Master Sintering Curve, jedna aktivní energie Q , pro kterou se všechny křivky různých rychlostí ohřevu překrývají. [39]

Master sintering surface

An a Han [40] představili MSC s další zavedenou proměnnou - tlakem. Zkonstruovali takzvaný model „Master sintering surface“ (MSS). Aplikovaný tlak obecně posouvá křivku zhuštění k nižším teplotám. Tento vylepšený model (Obr. 11) umožňuje také předpověď chování během slinování i se změnami rychlosti ohřevu, teploty slinování, doby prodlevy a změny tlaku. [41]



Obr. 11 Grafické znázornění MSS oxidu hlinitého slinutého v SPS [41]

3.5 Konvenční technologie slinování

Nejobvyklejší a nejpoužívanější druh slinování pokročilé keramiky je konvenční slinovací technologie. Práškové těleso je obvykle zahříváno v uzavřené peci přes vnější topné články konvekcí a vzorek se proto zahřívá od vnějšího povrchu. Tento ohřev je pomalý a proces může trvat hodiny. Kromě toho je spousta tepla vyplýváno na ohřev celého prostoru pece.

Beztlaké slinování

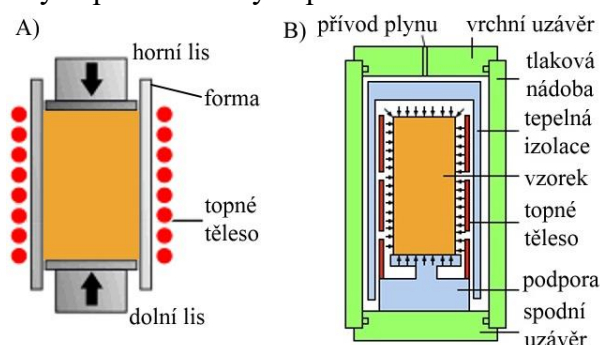
Konvenční beztlaké slinování je experimentálně nejjednodušší technika. Jedná se o monotónní ohřev („constant rate heating“, CRH) kompaktního práškového tělesa po jeho přípravě při pokojové teplotě. Během slinovacího procesu nepůsobí na těleso žádný vnější tlak.

Tlakové slinování

Při požadavku na vyšší hustotu, nižší teplotu slinování nebo při výrobě jemnozrnné keramiky je možné aplikovat mechanický tlak. Tlakem podporovaná metoda zahrnuje jednoosé lisování za tepla, nebo izostatické lisování za tepla.

Lisování za tepla („hot pressing“, HP, Obr. 12 A) je technologie, která slinuje prášek nebo zhutněný předlisek za současného působení jednoosého mechanického tlaku a teploty. Je nesmírně důležité, aby materiál, ze kterého je tvořen povrch beranů lisu a formy, nereagoval s práškovým materiálem ani za vysokých teplot. Je vhodné pouze pro relativně jednoduché tvary, přičemž produkty obvykle vyžadují broušení pro dosažení požadovaných tolerancí.

Izostatické lisování za tepla („hot isostatic pressing“, HIP, Obr. 12 B) je jednou z metod zpracování práškového materiálu, při které je materiál ohříván na teplotu 1000 °C až 2000 °C za současného izostatického tlaku ve výši několika desítek až 200 MPa. Nejčastěji používaným tlakovým médiem je argon. Pórovitý materiál se v průběhu procesu stlačuje a ohřívá, dokud póry nevymizí v důsledku účinků difuze. Tato metoda je vhodná například pro výrobu turbínových lopatek z vytvarovaných předzhotužených polotovárů.



Obr. 12 Schéma tlakového slinování: A) HP, B) HIP [42]

Ve srovnání s jednoosým lisováním za tepla, může izostatické lisování za tepla po proběhnutí procesu poskytnout produkt, který se tvarově neliší od tvaru práškového tělesa před procesem. Nevýhodou těchto metod je jejich neúspěšnost. Dlouhá doba ohřevu vyžaduje množství energie a času, což snižuje produktivitu. Během slinování také dochází k nadměrnému růstu zrna, což zhoršuje vlastnosti keramického výrobku. [42]

3.6 Nekonvenční technologie slinování

Za účelem vyrábět keramické materiály s vyšší hustotou a nižší pórovitostí a větší rychlostí, opustili vědci okruhy konvenčních technologií a začali se ucházet o možnost využít externích sil při slinování. Zjistili, že elektrická energie může mít velký vliv na rychlost výrobního procesu a také na mechanické a jiné vlastnosti produktu.

Historie tohoto bádání sahá až do roku 1906, kdy si anglický inženýr A. G. Bloxam nechal patentovat první odporové slinování s použitím jednoduchého stejnosměrného proudu, čímž umožnil vývoj ECAS („Electric Current Activated/Assisted Sintering“), neboli slinování za pomoci elektrického proudu. Na tento vývoj reagovalo mnoho inženýrů z USA a z Japonska, odkud přicházeli stále nové a nové patenty. V roce 1922 Taylor vyvinul první odporový slinovací proces za použití kondenzátorové banky, transformátorů a speciálních spínacích přístrojů. [43]

Dalšímu vývoji bránil nedostatek vědeckých znalostí a omezená přístrojová výbava. Do roku 1989 bylo velmi málo nových objevů v této vědecké oblasti. Důležitým patentem byl ovšem roku z 1966 (Inoue), kde autor popisuje technologickou inovaci základních slinovacích principů pomocí různých průběhů elektrického proudu [43]. Experimentoval s nízkou a vysokou frekvencí, či použitím střídavého proudu nebo elektrických pulzů. Tyto metody byly nazvány EDS („Electric Discharge Sintering“) neboli slinování elektrickým výbojem, známé také jako SS („Spark Sintering“). Tento proces inspiroval vývoj dalších metod, které využívají pulzní elektrický proud v různých formách, jako například:

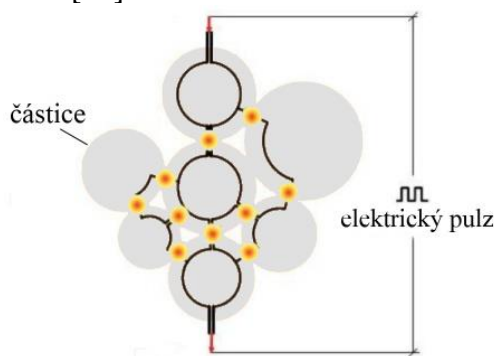
- SPS - Spark Plasma Sintering,
- Microwave sintering,
- FS - Flash Sintering.

Od roku 1990 rostl zájem o ECAS exponenciálně, což dokazují záznamy prací a patenty. [44] V následujících podkapitolách jsou popsány nejslibnější moderní technologie slinování pokročilé keramiky.

3.6.1 Spark Plasma Sintering

SPS je metoda využívající mechanický tlak v kombinaci s elektrickými a tepelnými poli pro zlepšení vzájemného spojování a zhušťování částic [44]. Nejhojněji používaný pojem „Spark Plasma Sintering“ je zavádějící, jelikož v procesu slinování není přítomná elektrická jiskra ani plasma, ale pouze elektrický pulz [43]. V literatuře a odborných pracích proto nalezneme také přesnější název PECS („Pulsed Electric Current Sintering“). Vstupní materiál může být buď ve formě prášku nebo GB, neboli polotovaru, který je předzhotoven pro manipulaci a přepravu. Hlavním účelem elektrického proudu je poskytovat požadované množství odporového tepla. Kromě toho může proud způsobit odstranění oxidů z povrchu, elektromigraci a elektroplasticitu [44].

SPS je nová technologie slinování pro zhutňování keramických materiálů. Na rozdíl od konvenčních technologií slinování, jako jsou lisování za tepla a izostatické lisování za tepla, které vyžadují teplo generované elektrickým proudem procházejícím topnými tělesy, SPS nevyžaduje tyto topné prvky. Místo toho SPS generuje teplo průchodem pulsního stejnosměrného proudu skrze grafitovou matici a vzorek, který má být slinován. Během procesu je práškový kompak zahříván přímo pulsním elektrickým proudem, čímž je dosaženo velmi vysoké tepelné účinnosti. Topný výkon je rozptýlen přesně v místech, kde je nutná energie pro proces slinování. A to v místech kontaktu práškových částic (viz Obr. 13) [45]. Výsledné zhutnění materiálu je velmi rychlé (během několika minut) a může být dosaženo při teplotách nižších, než při běžných slinovacích technikách. [46]



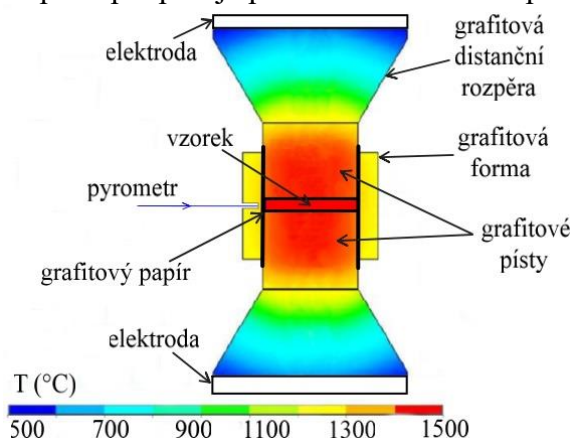
Obr. 13 Disipace elektrické energie mezi částicemi vzorku v SPS [45]

Elektrický proud v rychle po sobě jdoucích pulzech (za méně než jednu milisekundu) je přiváděn skrze hlavice, prochází formou a keramickým práškovým materiálem, čímž jej ohřívá.

Pro zlepšení elektrické vodivosti a tím rovnoměrnou distribuci tepla, se mezi kontaktem práškového tělesa a grafitové formy přidává grafitový papír. Rychlost ohřevu závisí na množství přiváděné elektrické energie. Teplotní rozložení v sestavě SPS je znázorněno na Obr. 14)

Celkové odporové teplo se skládá z:

- lokalizovaného tepla – je soustředěno na rozhraní částic, slouží ke spojování
- masivního tepla – podporuje plastickou deformaci při slinování [46]



Obr. 14 Teplotní rozdíl během slinování v SPS [47]

Proces slinování je zároveň podporován mechanickým tlakem skrze hlavice lisu, které přenášejí také elektrický proud potřebný k ohřevu prášku. V závislosti na proudu může být rychlost ohřevu velmi vysoká (až $1000 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, v závislosti na materiálu, rozměru, konfiguraci a kapacitě zařízení), proto má oproti běžným metodám vyšší produktivitu a úspornost. [43]

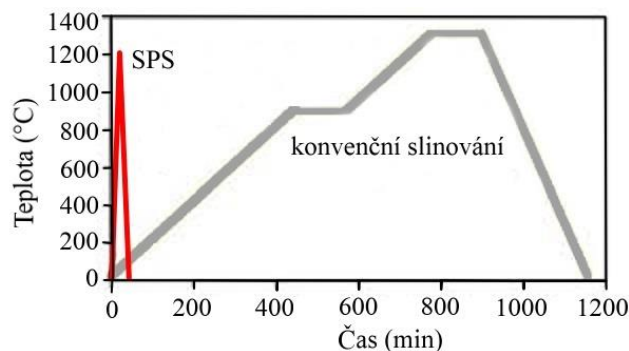
Slinování probíhá ve vodou chlazené komoře buďto ve vakuu nebo v atmosféře inertního plynu, aby nedošlo k vyhoření grafitových těles.

Během slinování v SPS je generováno velké lokalizované teplo, které se pohybuje od nízkých teplot až po více než $2000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, přičemž se teplota pohybuje o 200 až $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ níže, než u konvenčních technologií slinování. Veškeré procesy, jako tavení, odpařování a slinování jsou dokončeny ve velmi krátké době, přibližně v 5 až 20 minutách včetně náběhu teploty a výdrže (Obr. 15). Stále není jasné, který z činitelů má hlavní podíl ve slinování v SPS, zda se jedná o elektrické výboje, elektroplastický efekt, Joulovo teplo, el. pulz či mechanický tlak. [45]

Výhody SPS jsou:

- nižší spotřeba energie,
- časová úspora,
- ovládání rychlosti ohřevu vzorku,
- řízení hustoty a pórovitosti,
- jednokrokové slinování. [48]

Nízký čas slinování je vhodný pro zachování počáteční velikosti zrna nebo nanostruktury, tuhnutí amorfních materiálů, zlepšení pevnosti mezi částicemi a řízení fázové reakce nebo rozkladu. Nevýhodou SPS je omezené použití pouze pro jednoduché tvary dle formy. Není vhodné pro objemné produkty z hlediska nedostatečnosti prohřátí, čímž se zvyšuje riziko neúplného slinování. Vysokou rychlostí ohřevu a ochlazení může docházet k tvorbě prasklin v keramickém výrobku. [48]



Obr. 15 Srovnání časové úspory SPS oproti konvenčnímu slinování

Metoda SPS umožňuje vyrábět produkty z materiálů, ze kterých jinými metodami vyrábět nelze, anebo lze, ale jen velmi obtížně. V SPS lze snadno slinovat i nejmodernější neoxidovou keramiku, jako jsou karbidy a nitridy, které je velmi obtížné slinovat za použití běžných slinovacích prostředků, vzhledem k velmi silným kovalentním vazbám krystalické struktury a extrémně nízkou atomovou difuzivitou. Pomocí SPS lze slinovat také elektricky nevodivé materiály. V tomto případě je keramické práškové těleso ohříváno přestupem tepla z formy.

Autoři ve své práci [49] potvrdili, že metodou SPS lze vyrábět transparentní keramiku. Transparentnost silně závisí na teplotních a tlakových parametrech cyklu. Použití tlaku vyššího než 100 MPa umožňuje další snížení teploty slinování, včetně uchování extrémně jemných nanostruktur a zhotovení vysoce kvalitních pokročilých keramik s jedinečnými kombinacemi optických a mechanických vlastností. Od určité hodnoty mechanického tlaku dochází ke zhoršení transparentnosti.

Metoda Spark Plasma Sintering prokázala svou vysokou účinnost při slinování keramických a kovových nanomateriálů, kompozitů, elektronických materiálů, termoelektrických materiálů a biomateriálů a je v současné době široce používána. Umožňuje slinovat materiály, jako je například karbid křemíku (SiC), které dosud nebylo možné vyrábět jinými metodami. SiC je jedním z nejvyspělejších materiálů pro výrobu komponentů motorů, nosových kuželů a dalších kritických prvků v leteckém a kosmickém inženýrství. Jeho monokrystaly jsou charakterizovány vysokou pevností (27 GPa), nízkou měrnou hmotností (3,21 g/cm³) a teplotní stabilitou. Tradiční metody slinování ovšem selhávají ve slinování čistého SiC. Proto jsou do původního prášku SiC přidávány doplňkové přísady jako MgO, Al₂O₃, Y₂O₃, AlN nebo jejich směsi. Nízká teplota tání těchto přísad ovšem snižuje maximum provozních teplot pro tuto keramiku, které nepřekračují 1500 °C. Obzvláště důležitá je tedy nová technologie slinování čistého karbidu křemíku (bez přísad), která by znamenala značný pokrok. Díky vysokým rychlostem ohřevu a použití mechanického tlaku, otevírá technologie SPS nové možnosti získávání keramiky z čistého SiC. Díky řízení parametrů slinování, umožňuje SPS víceetapňové režimy a lze vyrábět materiály s vysokou hustotou a s ultrajemnou mikrostrukturou. [50]

Autoři práce [51] srovnávají slinování tetragonálního polykrystalického ZrO₂ (TZP) metodami izostatického lisování za tepla a SPS a popisují, že použitím technologie SPS může být slinování ZrO₂ velmi jednoduché a účinné a může být dosaženo vysoce transparentního tetragonálního ZrO₂.

SPS je užitečnou technologií pro slinování TiC a TiN při relativně nízkých teplotách, jak je psáno v článku [52].

3.6.2 Microwave sintering

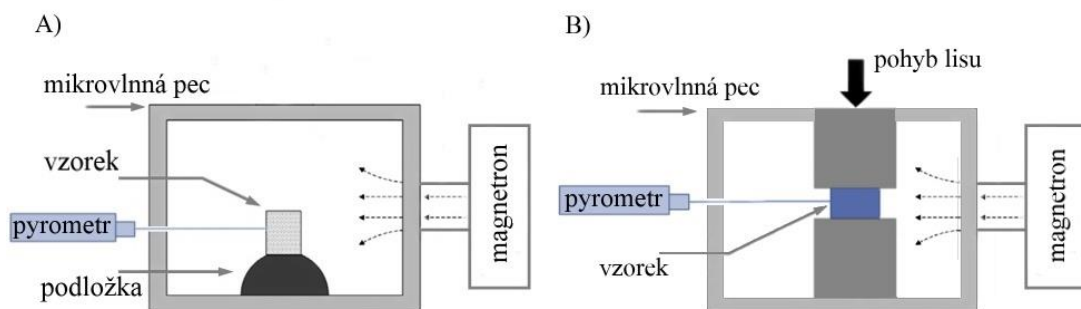
Microwave sintering, neboli mikrovlnné slinování, je efektivní, environmentálně šetrný a časově úsporný způsob slinování pokročilé keramiky. Studie [53; 54] ukázaly, že mikrovlnné slinování může zvýšit zhutnění a současně zabránit růstu zrna, což je důležité pro speciální keramické materiály, jako je biokeramika a elektrokeramika. Je tedy možné vyrábět rozměrné keramické výrobky s rovnoměrnou jemnozrnnou strukturou. Slinování mikrovlnami umožňuje

rychlý ohřev, možnost selektivního ohřevu, nižší teplotu a čas slinování. V důsledku toho představuje tato metoda vysokou produktivitu. Co se týče úspory elektrické energie, není proces až tak výhodný. Dochází totiž k vysokým ztrátám energie v pecním prostoru. Mikrovlnné slinování se zásadně liší od konvenčních technik z hlediska přenosu tepla. Mikrovlnná pec (Obr. 16 A) pracuje s elektromagnetickými vlnami o frekvencích 0,3 – 300 GHz a ohřívá keramický materiál rychlostí více než 100 °C za minutu. [55]

Proces vytápění spočívá v interakcích elektromagnetické energie s hmotou uvnitř pece. Ohříván je tak materiál v celém objemu práškového tělesa. Mikrovlny pronikají skrz materiál, kde elektromagnetické vlnění interagují s molekulárními dipóly a indukují vnitřní elektrické pole. Toto elektrické pole způsobuje přeorientování dipólů tak, aby dipóly vyrovnávaly elektromagnetické pole. Elektromagnetické pole se však stále mění, čímž vzniká fázový rozdíl mezi polem a dipóly. Tento fázový rozdíl má za následek náhodnou kolizi dipólů a způsobuje ztráty energie. Ztráta energie je transformována na tepelnou energii. [56]

Přímé mikrovlnné slinování zahrnuje inverzní teplotní profil, kde teplo pochází zevnitř. Vnitřní část tělesa je tedy teplejší než povrch. To vytváří teplotní gradient, kdy teplo není rovnoměrně rozloženo. Tato nerovnoměrnost zvyšuje napětí v keramickém výrobku, což zvyšuje riziko vzniku trhlin. [55]

Lepší mikrostruktury a výhodnějších vlastností, jako je například transparentnost, lze docílit s přidáním mechanickým tlakem (Obr. 16 B) [54].

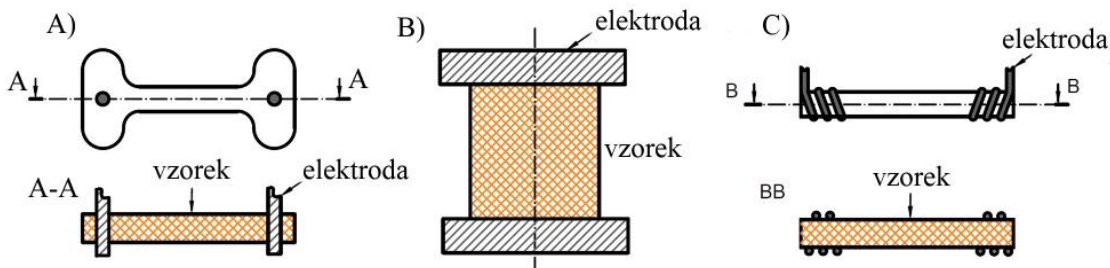


Obr. 16 Schéma microwave sintering: A) beztlaké [57], B) s uniaxiálním tlakem [54]

3.6.3 Flash Sintering

Flash Sintering (FS, Obr. 17) je nová technologie slinování keramiky, která umožňuje snížení doby a teploty procesu. Představuje slibnou cestu ke snížení ekonomických, energetických a ekologických nákladů spojených se slinováním.

První záznam o této metodě pochází z roku 2010, kdy autoři Cologna, Rashkova a Raj ve své práci [58] převedli, že práškové těleso ze ZrO₂ stabilizovaného oxidem yttria (3YSZ) může být slinován během pár sekund při teplotě 850 °C. Proces FS spočívá v ohřevu GB nad prahovou teplotu, na které je následně během několika sekund slinut aplikací elektrického pole. Existují konfigurace FS bezkontaktní, s přidávným tlakem nebo beztlaké. V závislosti na typu pece a materiálu elektrod probíhá slinování ve vzduchu nebo v ochranné atmosféře, jako je inertní plyn nebo vakuum. [59]

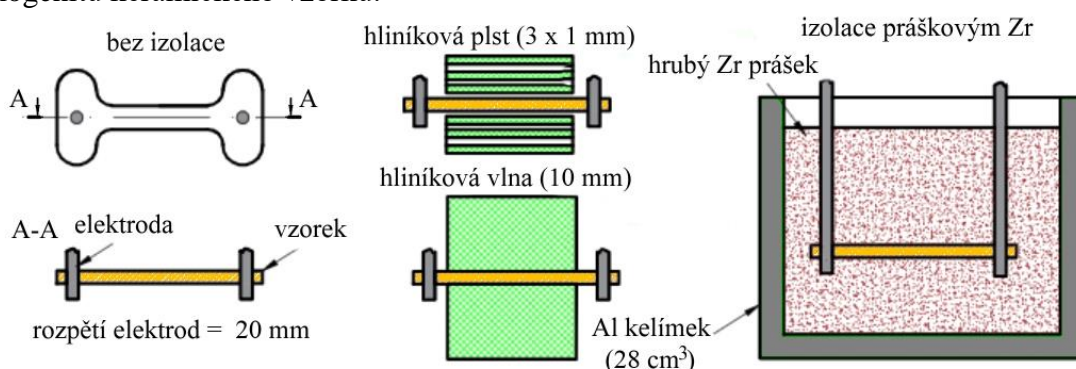


Obr. 17 Uložení vzorku pro flash sintering: A) „dog bone“, B) peleta, C) tyč [60]

Tato metoda zahrnuje složité a neobvyklé fyzikální a chemické jevy. Jejich řádné vysvětlení vyžaduje interdisciplinární přístup z fyziky, chemie a inženýrství. Navzdory intenzivní práci výzkumníků stále probíhá široká debata o převažujících mechanismech odpovědných za proces slinování. [60]

Mechanismus, který způsobuje rychlé zhutnění, je v současné době předmětem výzkumu. Druh hlavního mechanismu přesunu atomové hmoty může záviset na aspektech, jako je druh vodivosti, polarizační účinky, elektrické napětí a proudová hustota. Existuje několik teorií, ať už hypotetických, či experimentálních důkazů, jak vysvětlit ultrarychlé zhutnění. Na místě jsou teorie jako velmi rychlý nárůst lokalizovaného Joulova tepla, nukleace Frenkelových defektů nebo jiných defektů, které mají za následek formování vakancí, či elektrochemické procesy [59]. Velmi obtížné měření teploty, kvůli vysoké rychlosti ohřevu ve vzorku, způsobuje nejistotu pozorování mechanismu slinování. [61]

Autoři v článku [62] popisují použití izolace (Obr. 18) během flash sintering. Jejich výsledky ukazují, že tepelné ztráty vyzařováním bez použití tepelné izolace dosahují 90 % celkového příkonu energie, a kromě energetické neúčinnosti, mají tepelné ztráty negativní vliv na homogenitu keramického vzorku.



Obr. 18 Aplikace tepelné izolace během flash sintering [62]

Výhodou tohoto druhu slinování je schopnost snížit růst zrn na hodnotu nižší, než je tomu u jiných metod slinování a především výrazná časová a energetická úspora. Tepelný rozdíl mezi konvenčním slinováním a flash sintering může činit i 1000 °C [63]. Dle autorů [64] lze některé materiály slinovat také při pokojové teplotě.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použitý materiál

Pro přípravu keramických vzorků byl použit keramický práškový materiál s označením TZ3YSE (Tosoh Co., Japonsko). Jedná se o materiál ZrO_2 částečně stabilizovaný 3 mol. % Y_2O_3 s vysokou čistotou a kvalitou. Charakteristiky prášku dle osvědčení o analýze dodané výrobcem produktu jsou zapsány v **Tab. 1**

Tab. 1 Charakteristiky TZ3YSE

	Specifikace	Výsledky analýzy	Jednotky
Y_2O_3	$4,95 \leq \sim \leq 5,35$	5,18	hm. %
Al_2O_3	$0,15 \leq \sim \leq 0,35$	0,252	hm. %
SiO_2	max. 0,02	max. 0,002	hm. %
Fe_2O_3	max. 0,01	max. 0,002	hm. %
Na_2O	max. 0,04	0,007	hm. %
Specifický povrch	$5 \leq \sim \leq 9$	6,9	m^2 / g
Velikost zrna	-	37	nm

4.2 Příprava vzorků

Spékání vzorků probíhalo v zařízení SPS-625 (Fuji Electronic Industrial Co., Ltd., Japonsko). Parametry přístroje jsou zaznačeny v Tab. 2. Do grafitové formy (průměr 12 mm), vystlané izolačním grafitovým papírem, byly nasypány 2 gramy keramického prášku TZ3YSE. Forma byla uzavřena z obou stran grafitovými písty, které byly taktéž od prášku izolovány grafitovým papírem. Grafitový papír zajišťoval rovnoměrný přenos elektrické energie na prášek, ochranu formy a také snadné vyjmutí vzorku z formy. Za účelem omezit tepelné vyzařování do okolí, byla forma opatřena izolací z grafitové vaty. Bylo nezbytné opatřit izolaci vhodným výřezem pro snímání teploty uvnitř formy optickým pyrometrem. Písty byly předběžně stlačeny manuálním lisem a následně byla forma vložena do SPS zařízení. K vymezení vzdálenosti mezi elektrodami a formou byly na sobě soustředně a symetricky poskládány grafitové rozpěry (Obr. 19), které přenášejí jak mechanický tlak, tak elektrický proud. Po uzavření vysokoteplotní vakuové komory, než bylo možné spustit slinovací proces, bylo nutné docílit dostatečného vakua.

Tab. 2 Technické parametry zařízení SPS-625 [65]

Slinovací zařízení	max. tlak	100 kN
	max. teplota	2500 °C
	tlakový systém	Hydraulický řídicí systém s proporcionálním ventilem
	SPS elektrody	Se speciálním vodním chladicím systémem
	chlazená vakuová komora	Nerezová ocel s předními dvířky, vertikální válec o průměru 450 mm
Generátor stejnosměrného elektrického proudu	vstup	AC 200 / 220 / 400 / 440 V, 3 ø, 50 / 60 Hz
	výstup	5000 A



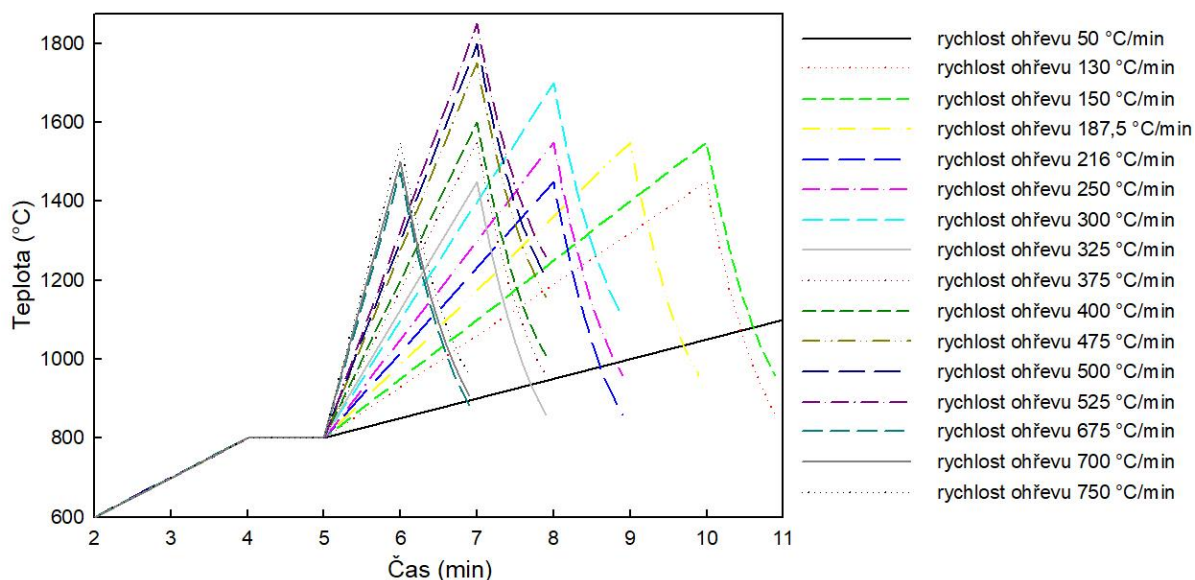
Obr. 19 Forma ve vakuové komoře SPS včetně uspořádání grafitových rozpěr

Ohřev vzorku se skládal z ustálení na 600 °C, následného ohřevu rychlostí 100 °C za minutu na teplotu 800 °C, setrvání na této teplotě po dobu 1 minuty a následného rychlého nárůstu teploty danou rychlostí ohřevu. Celkem bylo vyrobeno 17 vzorků (Tab. 3). Jeden vzorek sloužil jako referenční kus s konečnou teplotou 800 °C / 1 minuta.

Tab. 3 Zvolené teplotní režimy

Rychlost ohřevu (°C / min)	Cílová teplota (°C)	Čas ohřevu (min)
50	1450	13
130	1450	5
150	1550	5
187,5	1550	4
216,67	1450	3
250	1550	3
300	1700	3
325	1450	2
375	1550	2
400	1600	2
475	1750	2
500	1800	2
525	1850	2
675	1475	1
700	1500	1
750	1550	1

Celý slinovací proces na SPS byl určen zvoleným teplotním (Obr. 20) a tlakovým programem. Dostatečný tok energie byl řízen snímáním teploty spektrálním pyrometrem, zaměřeným na malý vývrt formy. Aplikovaný tlak byl po dosednutí hlavic na písty formy a při počátečním ohřevu ustálen na 2 kN. Po překročení teploty 700 °C se hodnota tlaku plynule zvýšila na 5,6 kN (tj. 50 MPa) a na této hodnotě setrvala, až do ukončení procesu slinování. Po dosažení cílové teploty následovalo samovolné ochlazení. Po ochlazení a vyjmutí formy ze stroje, byl keramický vzorek vytlačen z formy manuálním lisem, očištěn a řádně označen.



Obr. 20 Průběh teploty slinování zvolených teplotních profilů

Po každém cyklu slinování byla naměřena expanze systému, která sloužila jako korekční měření. Tento procesní program měl totožné parametry jako program samotného slinování. Získaná naměřená data byla potřebná pro odečtení poddajného pohybu zařízení a jeho strojních součástí od smrštění vzorku během slinování.

Kvůli všudypřítomnému grafitovému prachu při práci na zařízení SPS byly vzorky znečištěné grafitem. Z tohoto důvodu byly všechny vyrobené keramické tělesa ohřáty v laboratorní peci Clasic 1013L (Clasic, ČR) při rostoucí teplotě o 2 °C/min na teplotu 800 °C 1 hodinovou prodlevou.

4.3 Stanovení hustoty

Před měřením hustoty byly vzorky umístěny pod infralampou při 110 °C nejméně 40 minut. Následné vážení bylo provedeno metodou dvojího a trojího (GB) vážení na analytické váze Mettler Toledo XS204 dle normy ČSN EN 993-1.

Nejprve byla naměřena hmotnost m_s suchých vzorků. Vzorek GB byl měřen pomocí vakuové saturace (nasákavosti), kvůli přítomnosti otevřených pórů. Vzorek GB byl v misce vložen do exsikátoru a pomocí vývěvy byl z něj během 30 minut vysát vzduch. Při nepřetržitém vakuování byl vzorek v misce pomocí ventilu zaplaven směsí vody a smáčedla. Po dalších 30 minutách byl exsikátor zavzdušněn. Než byl GB připraven na další měření, byl ještě 30 minut ve směsi ponechán pod atmosférickým tlakem. U tohoto vzorku byla dále měřena hmotnost m_A pod hladinou kapaliny, tedy vztlakovou metodou (s pomocí Archimédova zákona) a hmotnost m_o po osušení filtračním papírem.

U ostatních vzorků slinutých různou rychlostí ohřevu byla také naměřena hmotnost m_a vztlakovou metodou, a to třikrát, za účelem vyhodnotit směrodatnou odchylku. Celý cyklus všech měření byl opakován třikrát.

Výpočet byl proveden v tabulkovém editoru MS Excel. Vztahy pro výpočet hodnot relativního podílu otevřených pórů $V_{o_{rel}}$ [%] a uzavřených pórů $V_{u_{rel}}$ metodou nasákavosti jsou popsány rovnicemi (4.1) a (4.3). Hodnota relativní hustoty ρ_{rel} [%] byla vypočtena dle rovnice (4.2) z naměřených hmotností, hustoty vody ρ_{H_2O} [g/cm^3] za dané teploty a teoretické hustoty ρ_{teor} [g/cm^3] použitého materiálu, která činí 6,08 g/cm^3 .

$$V_{o_{rel}} = \frac{m_o - m_s}{m_o - m_A} \cdot 100 \quad (4.1)$$

$$\rho_{rel} = \frac{m_s}{m_o - m_A} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

$$V_{u_{rel}} = \frac{m_s - m_A}{m_o - m_A} \cdot 100 - \rho_{rel} \quad (4.3)$$

4.4 Určení aktivační energie

Jelikož SPS může obvykle zaznamenávat pohyb lisovacích hlavice během procesu slinování, může tedy pracovat jako jednoduchý vysokoteplotní a tlakový dilatometr. Z výstupních dat slinování bylo tedy možné zkonstruovat MSC (kapitola 3.4.5). Výstupní data každého teplotního profilu vzorků slinovaných na SPS byly převedeny do formátu .xls (MS Excel), kde byly vhodně upraveny. Jelikož výpočet aktivační energie je náročný, bylo využito dostupného softwaru Density MSC [41], který srovnal křivky MSC importované ve formátu .xls (MS Excel) a vyhodnocuje podobnost těchto křivek pomocí kritéria střední kolmé vzdálenosti (MPCD). Pro získání aktivační energie Q byly vždy použity 3 nejbližší teplotní režimy, jejichž křivky slinování byly srovnávány.

4.5 Hodnocení mikrostruktury

Bylo vybráno 6 referenčních vzorků k hodnocení mikrostruktury. Během přípravy vzorků byly vzorky rozřezány v řezačce Accutom-50 (Struers ApS, Dánsko) diamantovým kotoučem. Vybrané rozřezané kusy byly ve válcové formě zasypány granulovým polystyrenem a řádně označeny. Formy se vzorky byly na podložce vloženy do pece (Binder GmbH, Německo), kde byly ponechány při 200 °C po dobu 1 hodiny. Po uplynutí této doby, byly polystyrenové granule roztaveny a vytvořily kolem zalitého vzorku kompaktní disk vhodný pro manipulaci a upnutí v brusném a leštícím zařízení. Broušení a leštění bylo provedeno na přístroji TegraPol-25 (Struers ApS, Dánsko), který byl vybaven leštící hlavicí TegraForce-5 (Struers ApS, Dánsko). Tento proces byl proveden dle doporučeného postupu (**Tab. 4**).

Tab. 4 Postup broušení a leštění

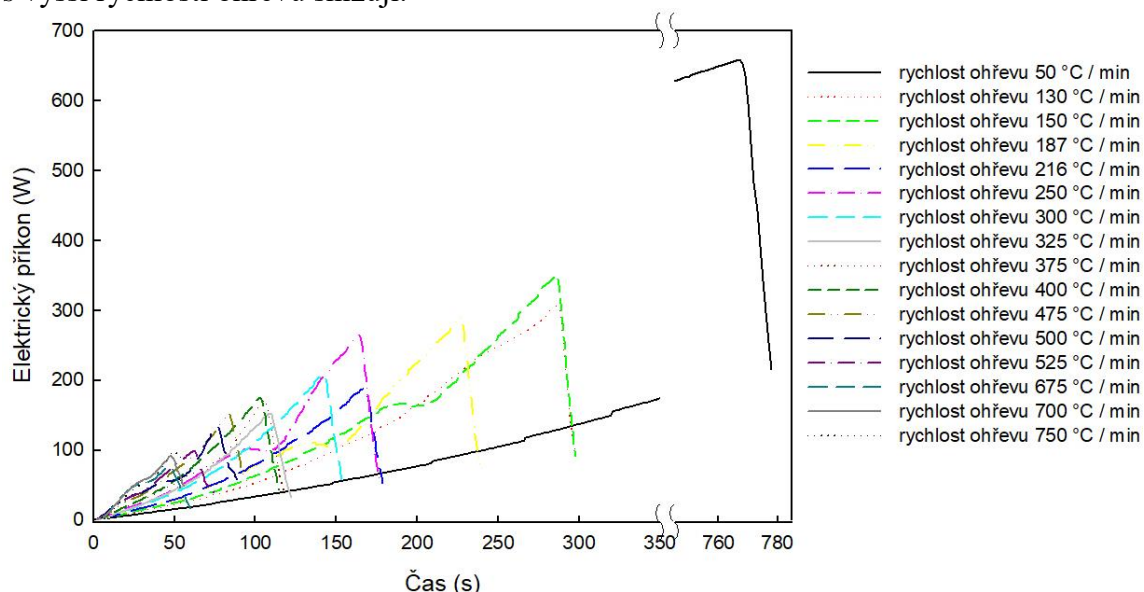
Krok	Brusné a leštící prostředky	Zrnitost (μm)	Otáčky (ot/min)	Přítlačná síla (N)	Čas (min)
1	kotouč MD-Piano 120 voda	120	300	30	10
2	kotouč MD-Largo	9	150	30	5
	suspenze DiaPro Allegro Largo	9			
3	kotouč MD-Largo	3	150	20	5
	suspenze DiaPro Dac	3			
4	plátno MD-Dac	3	150	15	3
	suspenze DiaPro NapB	3			
5	plátno MD-Dac	1	150	15	3
	suspenze DiaPro NapB	1			

Po vyleštění byly vzorky opět vloženy do pece (Binder GmbH, Německo) a ponechány při teplotě 200 °C po dobu 30 minut. Během této doby polystyren změkkl a vzorky byly z měkkého polystyrenu vypreparovány a manuálně očištěny. Dodatečné očištění od přebytečného polystyrenu bylo provedeno v xylenu v ultrazvukové pračce (Tesla, ČR). Očištěné vzorky byly tepelně leptány v peci Nabertherm HT 08/17 (Nabertherm GmbH, Německo) s ohřevem 20 °C/min až na teplotu 1300 °C. Doba výdrže na teplotě 1300 °C byla 1 minuta a následovalo ochlazení rychlostí 25 °C/min. Po tepelném leptání byly vzorky jednotlivě umístěny na kovové terčíky a pro zlepšení vodivosti, byly natřeny (mimo vyleštěnou plochu) stříbrnou pastou. SEM analýza byla provedena na elektronovém mikroskopu Philips XL 30 (Philips Electronics N.V., Nizozemsko)

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Výsledky vysoké rychlosti ohřevu

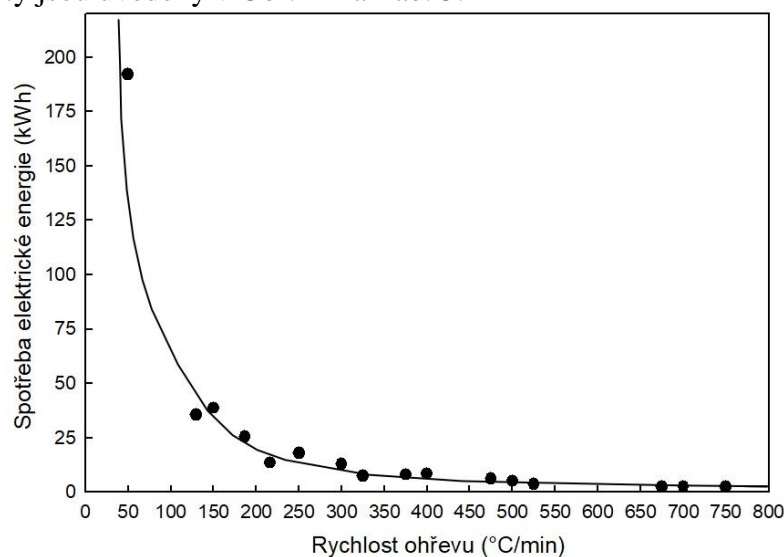
Ze všech slinovacích procesů, které v SPS probíhaly s různou rychlostí ohřevu, byly pořízeny záznamy, které obsahují, mimo jiné, také hodnoty elektrického proudu I a napětí U , které byly během slinovacího cyklu upotřebovány. Jelikož elektrický příkon lze vypočítat jako $I \cdot U$, lze z těchto dat získat představu o tom, jaký byl okamžitý elektrický příkon (Obr. 21) a jaká byla celková spotřeba elektrické energie (Obr. 22) pro proces slinování různými rychlostmi ohřevu. Na první pohled je patrné, že špičky maximálních hodnot elektrického příkonu se s vyšší rychlostí ohřevu snižují.



Obr. 21 Potřebný příkon elektrické energie ke slinování různými rychlostmi ohřevu

5.2 Spotřeba elektrické energie

Spotřeba elektrické energie lze z grafu Obr. 21 vypočítat jako obsah plochy pod křivkou. Tyto hodnoty jsou uvedeny v Obr. 22 a Tab. 5.



Obr. 22 Spotřeba elektrické energie pro slinování různými rychlostmi ohřevu

Z těchto dat je patrné, že slinováním vyššími rychlostmi ohřevu lze dosáhnout značné úspory elektrické energie. Je to dáno především tím, že během pomalého slinovacího procesu musí zařízení SPS udržovat vysoké teploty po dlouhou dobu procesu a to právě velkými elektrickými proudy. Rychle rostoucí teplotní profil slinování tak znamená úsporu času potřebného pro slinovací cyklus a tím zároveň i úsporu elektrické energie.

Tab. 5 Spotřeba elektrické energie

Rychlost ohřevu (°C/min)	50	130	150	187,5	216	250	300	325
Spotřeba el. energie (kWh)	192	35,5	38,7	25,5	13,5	18	12,8	7,6

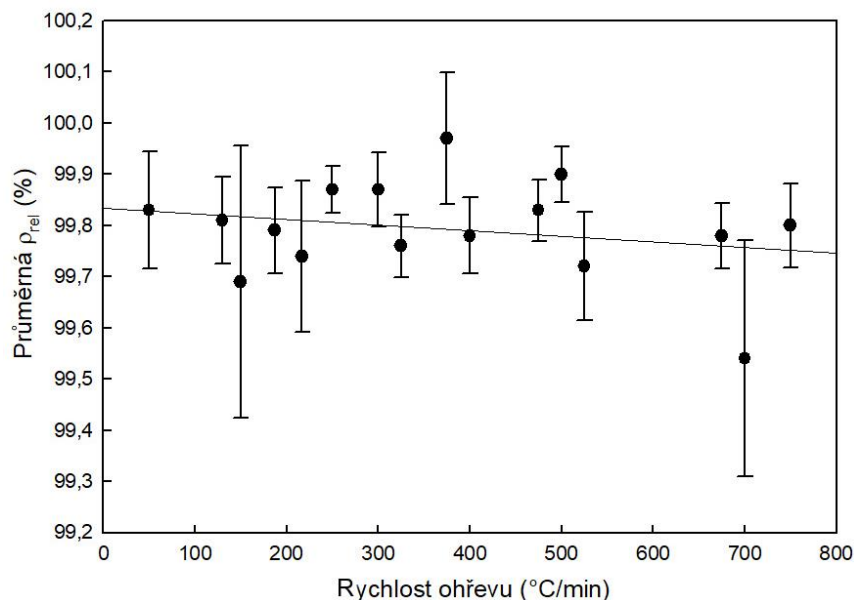
Rychlost ohřevu (°C/min)	375	400	475	500	525	675	700	750
Spotřeba el. energie (kWh)	8	8,5	6,4	5,2	3,7	2,5	2,6	2,5

5.3 Výsledky měření hustoty

Po slinování a naměření hmotností byly vypočítány relativní hustoty jednotlivých vzorků slinovaných různou rychlostí ohřevu v SPS (Tab. 6). Tyto hodnoty byly zaznačeny do grafu (Obr. 23), z něhož je patrné, že s rostoucí rychlostí ohřevu se relativní hustota vzorků velmi mírně snižuje.

Tab. 6 Výsledky měření relativní hustoty

Rychlost ohřevu (°C/min)	Relativní hustota ρ_{rel} (% ρ_{skut})	Rychlost ohřevu (°C/min)	Relativní hustota ρ_{rel} (% ρ_{skut})
50	99,828 ± 0,12	375	99,86 ± 0,07
130	99,95 ± 0,08	400	99,83 ± 0,03
150	99,69 ± 0,27	475	99,83 ± 0,06
187,5	99,79 ± 0,08	500	99,90 ± 0,05
216	99,86 ± 0,05	525	99,72 ± 0,11
250	99,78 ± 0,07	675	99,78 ± 0,06
300	99,75 ± 0,06	700	99,54 ± 0,23
325	99,76 ± 0,06	750	99,80 ± 0,08



Obr. 23 Naměřené průměrné relativní hustoty vzorků

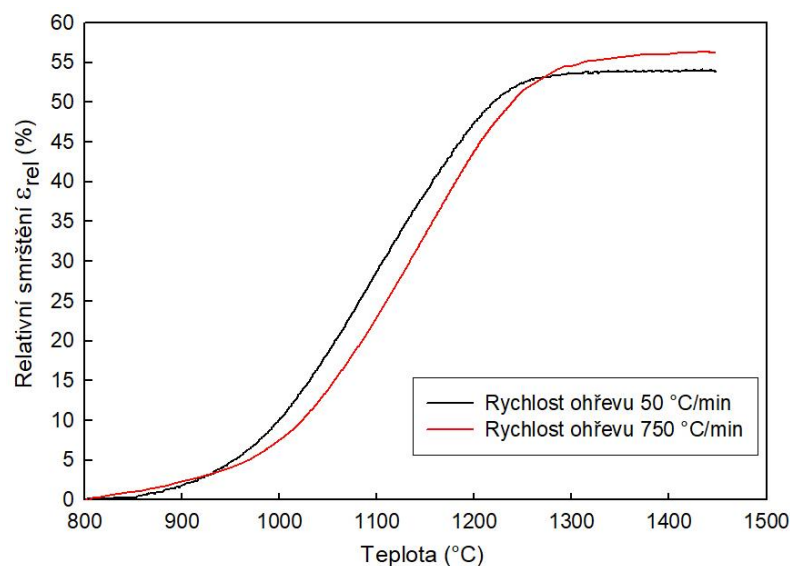
Porovnání s ostatními autory

Postupného snižování relativní hustoty při slinování vyššími rychlostmi ohřevu dosáhli také Chen, Zhang L. a Zhang J v článku [66], kteří slinovali transparentní ZnS keramiku na SPS rychlostmi od 5 °C/min do 100 °C/min. Tyto výsledky jsou ovšem v rozporu s přechozími studiemi [67; 68].

Rychlost ohřevu a velikost aplikovaného mechanického tlaku má vliv na výslednou hustotu keramického materiálu. To potvrzuje také Shen [69], který zjistil, že rychlost ohřevu do 300 °C/min téměř nemá vliv na výslednou hustotu nanometrického oxidu hlinitého, ale nad 300 °C/min a výše se již výsledná hustota snižuje. Při bližším pohledu na Obr. 23 je Shenovo tvrzení platné i v případě výsledků experimentální části této práce.

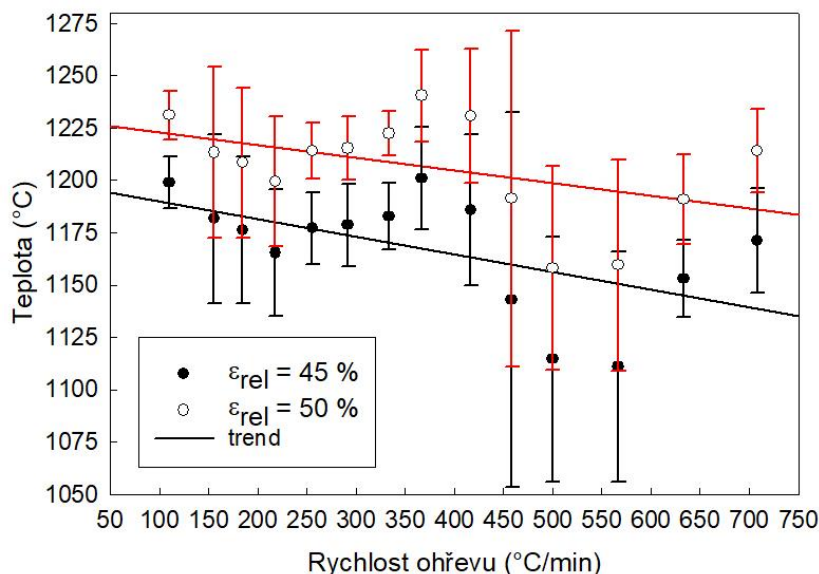
5.4 Průběh smrštění během slinování

Ze záznamu dat slinování na SPS byly získány křivky průběhu relativního smrštění během slinování. Na Obr. 24 jsou znázorněny křivky smrštění minimální (50 °C/min) a maximální (750 °C/min) rychlosti ohřevu. Z grafu je patrné, že vyšší rychlostí ohřevu bylo dosaženo vyššího relativního smrštění.



Obr. 24 Křivky průběhu smrštění během slinování

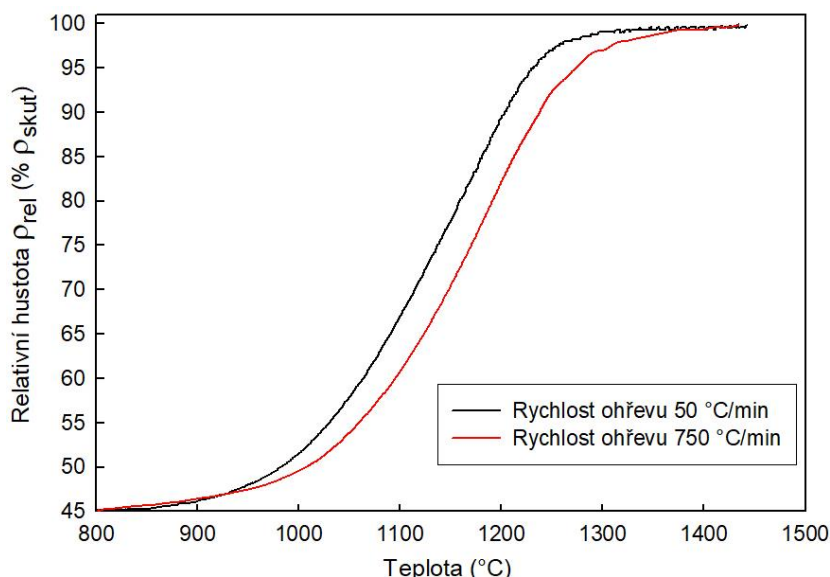
Byla zkoumána teorie, že lze získat dané relativní smrštění (45 a 50 %) slinovaného keramického vzorku při nižších teplotách, pokud je vzorek slinován s vyšší rychlostí ohřevu. Tato teorie se potvrdila, což lze vidět na Obr. 25. Čím je rychlost ohřevu slinování v SPS vyšší, tím je stejného smrštění dosaženo na nižší teplotě.



Obr. 25 Dosažení požadovaného relativního smrštění různými rychlostmi ohřevu

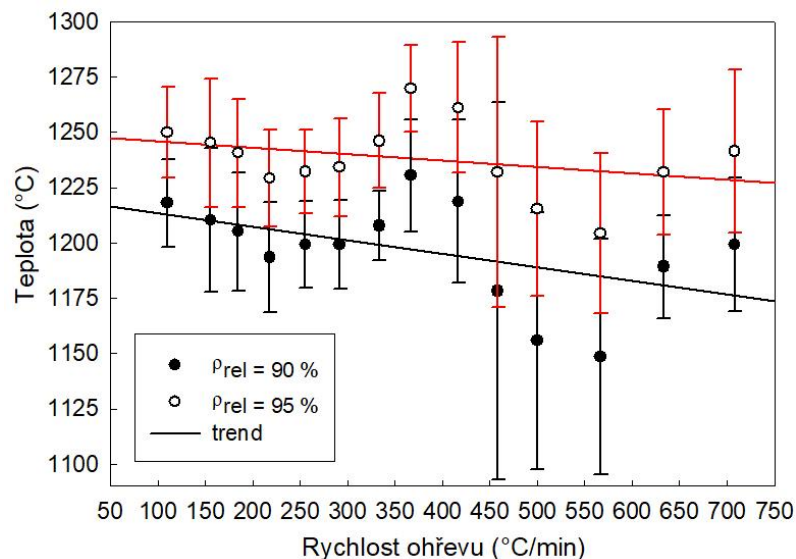
5.5 Vývoj relativní hustoty během slinování

Jelikož lineární smrštění lze převést na hustotu (rovnice (3.7), kapitola 3.4.5), lze z dat slinování získat také křivky průběhu relativní hustoty během slinování. Reprezentativní křivky průběhu relativní hustoty pro minimální (50 °C/min) a maximální rychlosti ohřevu (750 °C/min) jsou zobrazeny na Obr. 26.



Obr. 26 Křivky průběhu relativní hustoty během slinování

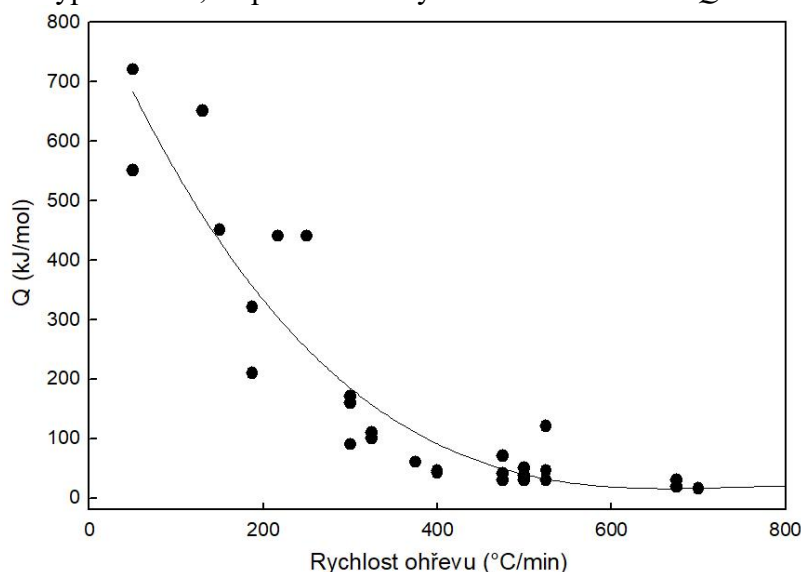
Stejně jako v případě smrštění (kapitola 5.4) bylo zjištěno, že rostoucími teplotními rychlostmi lze dosáhnout dané relativní hustoty keramického při nižších teplotách. Tuto závislost potvrzuje graf na Obr. 27.



Obr. 27 Dosažení požadované relativní hustoty různými rychlostmi ohřevu

5.6 Master Sintering Curve

V rámci této práce byly vypočteny aktivační energie slinování Q dle metody MSC (kapitola 3.4.5). To bylo provedeno pomocí dostupného softwaru MSC Density [41] s využitím kritéria MPCD. Výsledky takto vypočtených Q pro jednotlivé rychlosti ohřevu uvádí Obr. 28. Z tohoto grafu lze vypožorovat, že při rostoucí rychlosti ohřevu klesá Q slinovacího děje.



Obr. 28 Závislost aktivační energie na rychlosti ohřevu při slinování

To znamená, že vyššími rychlostmi ohřevu je třeba dodat do systému méně energie potřebné k tomu, aby započaly fyzikálně-chemické slinovací děje, než při použití nižších rychlostí ohřevu. Je možné, že daný jev je způsoben nerovnovážným stavem atomů vlivem vysoké rychlosti ohřevu. Tím pádem má každý atom (příp. elektron) různou energii. To přispívá k celkové nerovnovážnosti systému a k započatí transportu hmoty je tedy třeba dodat menší množství aktivační energie slinování. Vlivem vysokých lokálních teplot a elektrického proudu mohou být hranice zrn „nataveny“ a vhodné pro přenos hmoty. Díky tomu se favorizuje difuze atomů, které klouzají po „natavených“ hranicích zrn, kde je pro nás difuze nejdůležitější.

Za vyšších rychlostí ohřevu tedy keramické práškové těleso sline snadněji. To se neshoduje s racionálními úvahami, že pro slinování práškového tělesa je potřebná především vysoká spékací teplota a časová výdrž na této teplotě. Vyšší rychlost ohřevu slinování, vlivem nižší Q ,

tedy představuje úsporu času, který je potřebný pro slinovací cyklus, nižší spotřebu elektrické energie (kapitola 5.2), jelikož je třeba nižších maximálních teplot, než je tomu u běžných technologií slinování, a dokonce i vyšší výslednou hustotu (kapitola 5.3).

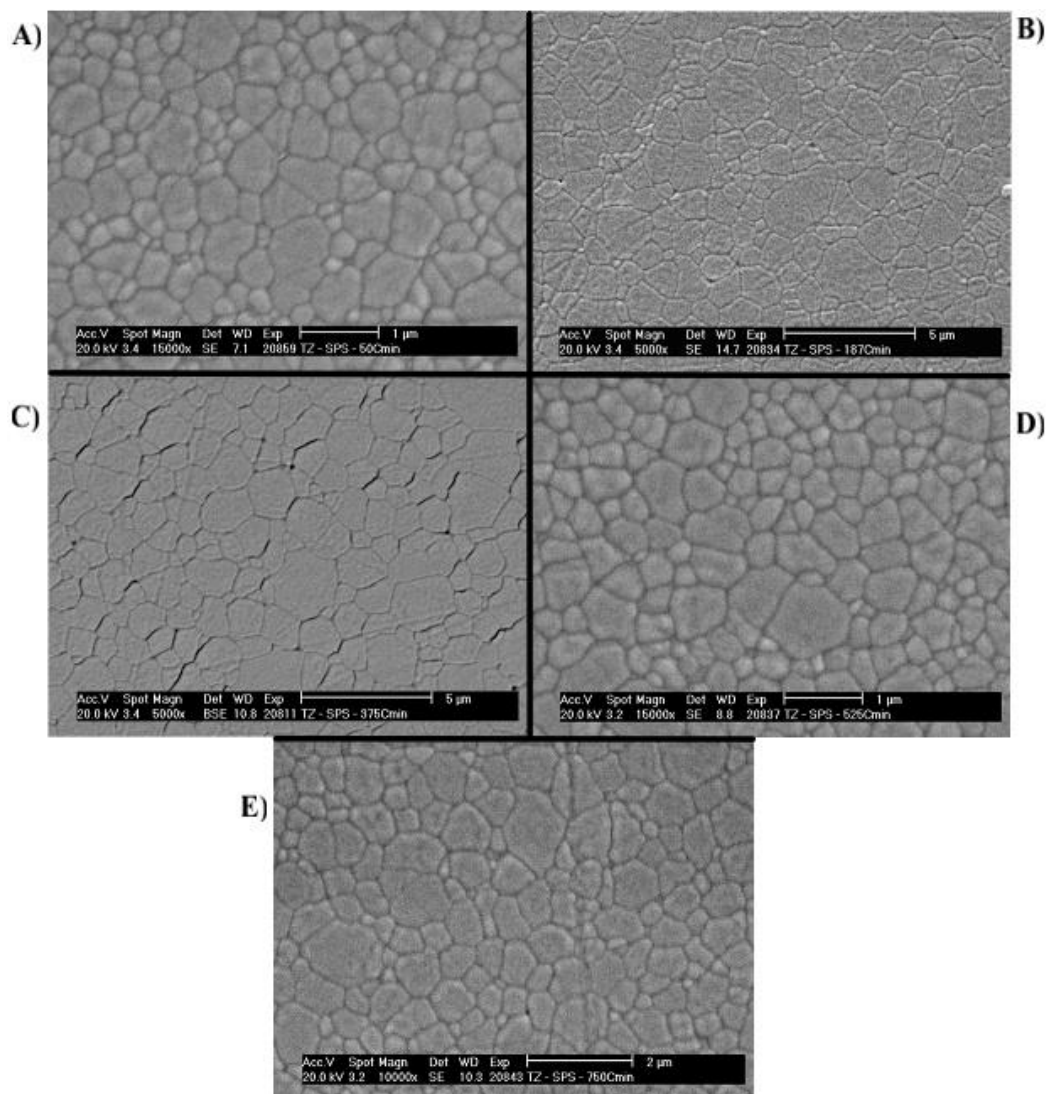
Porovnání s ostatními autory

Autoři Santanach a Weibel [70] ve své práci souhlasí s výše uvedenou teorií. Očekávají, že elektrický proud vyvolá lokální povrchové teploty tak vysoké, jako je teplota tání částic práškového tělesa, což má za následek tvorbu viskózní nebo dokonce kapané vrstvy na povrchu částic, což vede ke zvýšenému zhuštění, klouzání atomů, sklouznutí zrn a migraci hranic zrn.

Také Demuyne a Erauw [71] tvrdí, že v důsledku vysokých proudů aplikovaných během SPS je možné změkčení povrchových vrstev zrn, které vede buď k přeskupení zrn klouzáním pod aplikovaným tlakem, nebo ke zvýšené migraci atomů skrz tuto povrchovou vrstvu.

Autoři [72] ve svém článku zmiňují, že hranice částic mohou zesilovat elektrické pole, čímž se schopnost difuze v těchto místech může zvyšovat.

5.7 Výsledky mikrostruktury slinutého keramického materiálu

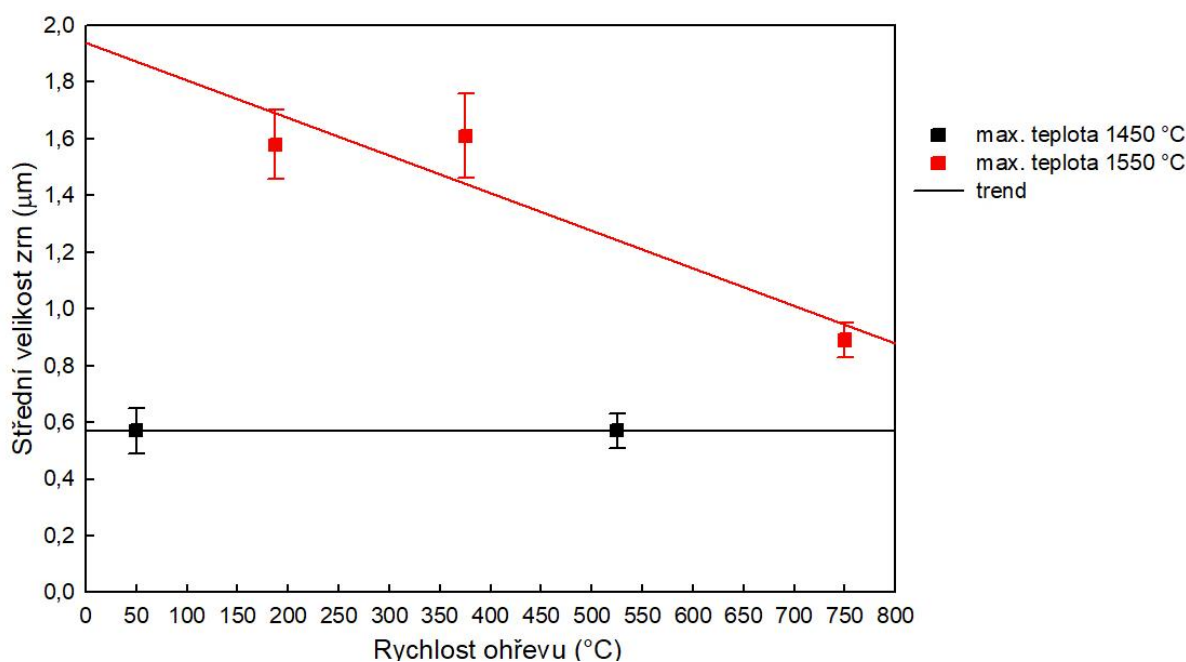


Obr. 29 Mikrostruktura vzorků s rychlostí ohřevu: A) 50 °C/min, B) 187 °C/min, C) 375 °C/min, D) 525 °C/min, E) 750 °C/min

Obr. 29 ukazuje mikrostrukturu ze SEM analýzy reprezentativních vzorků s různými rychlostmi ohřevu. Obr. 30 udává výsledky měření střední velikosti zrn po slinování různými rychlostmi ohřevu. Z tohoto grafu je patrné, že velikost zrn není funkcí rychlosti ohřevu slinování, nýbrž cílové teploty slinování. Vzorky s cílovou teplotou 1550 °C mají více jak dvojnásobně větší zrna, než je tomu u vzorků s cílovou teplotou 1450 °C. Rychlost ohřevu slinování do teplot 1450 °C nemá vliv na výslednou mikrostrukturu. Čím vyšší rychlost slinování s maximální teplotou alespoň 1550 °C, tím je dosaženo jemnější mikrostruktury.

Tab. 7 Naměřené střední velikosti zrn

Rychlost ohřevu (°C/min)	50	187,5	375	525	750
Střední velikost zrn (μm)	$0,57 \pm 0,08$	$1,58 \pm 0,12$	$1,61 \pm 0,15$	$0,57 \pm 0,06$	$0,89 \pm 0,06$



Obr. 30 Výsledky měření střední velikosti zrn v závislosti na rychlosti ohřevu

Porovnání s ostatními autory

Shen [69] ve své práci uvádí, že rychlost ohřevu vedla k výrazně hrubější mikrostruktuře. To je v rozporu s výsledky z Obr. 30. Je možné, že rozhodující roli hraje výdrž na maximální teplotě. V práci Shena [69] byla výdrž na maximální teplotě v řádech minut. Výsledky mikrostruktury z Obr. 30 ukazují mikrostrukturu vzorků, které byly slinovány bez výdrže na maximální teplotě. To může být vysvětlení odlišných výsledků obou prací.

Dle Demuyncka a Erauwa [71] nemá rychlost ohřevu v SPS na střední velikost zrna vliv. Přítomnost elektrického pole ovšem může potenciálně ovlivnit povrchové jevy změnou energie hranic a kinetiky rozhraní. To by mohlo vést ke zpoždění procesu růstu zrn a výsledné zvýšení schopnosti spékání. Ve své práci dále zmiňují, že nečistoty tvoří na hranicích zrn defekty, z nichž se šíří trhliny. Vyšší teplotní gradient způsobený vyšší rychlostí ohřevu může způsobit neřízené šíření těchto trhlin, které mohou vést až k porušení keramického vzorku.

6 ZÁVĚR

V této práci jsou shrnuty poznatky o přípravě keramických materiálů, jejich slinování a fyzikálně-chemických procesů hrajících roli při slinování. Byly popsány konvenční a nekonvenční technologie slinování keramických materiálů, včetně porovnání jejich výhod a nevýhod. Práce popisuje koncept Master Sintering Curve, který se používá pro popis procesu slinování.

Byly slinovány a zkoumány vzorky $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol. \% Y}_2\text{O}_3$ slinované při rychlostech od $50 \text{ }^\circ\text{C/min}$ do $750 \text{ }^\circ\text{C/min}$ pomocí technologie Spark Plasma Sintering. Následně byly zkoumány výsledné hustoty, aktivační energie slinování a mikrostruktura vzorků slinutých různou rychlostí ohřevu.

V rámci této práce bylo zjištěno, že vyšší teplotní rychlost slinování snižuje potřebnou aktivační energii Q slinování. Tato závislost klesá exponenciálně s rostoucí rychlostí ohřevu a přibližuje se hodnotě $Q \approx 30 \text{ kJ/mol}$. Například při rychlosti $150 \text{ }^\circ\text{C/min}$ je $Q = 450 \text{ kJ/mol}$ a při $400 \text{ }^\circ\text{C/min}$ je Q rovno pouhých 45 kJ/mol . Vyšší rychlost slinování znamená také nižší spotřebu energie. Při rychlosti $50 \text{ }^\circ\text{C/min}$ byla spotřeba elektrické energie 192 kWh , kdežto při $300 \text{ }^\circ\text{C/min}$ pouze $12,8 \text{ kWh}$. Spotřeba elektrické energie při vyšší rychlosti ohřevu klesá, jelikož slinovací cyklus je v těchto rychlostech ohřevu méně časově náročný. Množství spotřebované elektrické energie může souviset s nízkou aktivační energií slinování, jelikož není třeba dodávat tolik energie do systému, která je potřebná k započetí slinovacích jevů. Je možné, že nízká aktivační energie je způsobena energetickou nerovnováhou atomů, což přispívá k celkové energetické nerovnováze systému. Vlivem zesíleného elektrického pole na rozhraní částic, může docházet k vysokým lokálním teplotám. To má za následek natavování rozhraní částic a urychlení difuze na hranicích zrn, či skluz zrn. Bylo zjištěno, že rychlost ohřevu téměř nemá vliv na výslednou hustotu keramického vzorku. Nicméně vyšší rychlostí ohřevu bylo dosaženo určitých relativních hustot a smrštění již při nižších teplotách, než tomu bylo při použití nižších rychlostí ohřevu.

BIBLIOGRAFIE

- [1] OVČAČÍKOVÁ, Jana a Josef VLČEK. *Speciální keramické materiály*. 1. Ostrava, 2013, 111 s. ISBN 978-80-248-3365-1.
- [2] About advanced ceramics. *United States Advanced Ceramics Association - USACA - What Are Advanced Ceramics?* [online]. b.r. [cit. 2019-04-14]. Dostupné z: <https://advancedceramics.org/about-advanced-ceramics/>
- [3] MATIZAMHUKA, W.R. Advanced ceramics - the new frontier in modern-day technology: Part I. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. SciELOza, 2018, **118**(7), 757-764.
- [4] HAYAT, Muhammad. *Electric Field Assisted Sintering of Metal Oxides*. Gothenburg, 2011. Diploma thesis. Department of Materials and Manufacturing Technology, Chalmers University of Technology. Vedoucí práce Dr. Erik Adolfsson.
- [5] TRECCANI, Laura, Tanja YVONNE KLEIN, Fabian MEDER, Karoline PARDUN a Kurosch REZWAN. Functionalized ceramics for biomedical, biotechnological and environmental applications. *Acta Biomaterialia*. 2013, **9**(7), 7115-7150.
- [6] RAHAMAN, M. *Ceramic processing and sintering*. 2nd ed. New York: M. Dekker, 2003. Materials engineering (Marcel Dekker, Inc.), 23. ISBN 0824709888.
- [7] SEGAL, David. Chemical synthesis of ceramic materials. *Journal of Materials Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 1997, **7**(8), 1297-1305.
- [8] SWIHART, Mark. Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2003, **8**(1), 127-133.
- [9] ALDERETE, Natalia, Yury VILLAGRÁN-ZACCARDI, Gabriela COELHO DOS SANTOS a Nele DE BELIE. *Particle size distribution and specific surface area of SCM's compared through experimental techniques*. 2016.
- [10] NICHOLS, Gary, Stephen BYARD, Mark BLOXHAM et al. A Review of the Terms Agglomerate and Aggregate with a Recommendation for Nomenclature Used in Powder and Particle Characterization. *Journal of Pharmaceutical Science*. 2002, **91**(10), 2103-2109.
- [11] ASKELAND, Donald a Pradeep FULAY. *The science and engineering of materials*. 5th ed. Toronto, Ont.: Thomson, 2006. ISBN 0-534-55396-6.
- [12] RING, Terry. *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*. San Diego: Academic Press, 1996. ISBN 0-12-588930-5.
- [13] TIAN, Qiaomu a Huinan LIU. Electrophoretic deposition and characterization of nanocomposites and nanoparticles on magnesium substrates. *Nanotechnology*. IOP Publishing, 2015, **26**(17).
- [14] HU, Chunfeng, Fangzhi LI, Dong QU et al. 8 - Developments in hot pressing (HP) and hot isostatic pressing (HIP) of ceramic matrix composites. *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*. Woodhead Publishing, 2014, s. 177-202. ISBN 978-0-08-102166-8.
- [15] HENDERSON, R.J, H.W CHANDLER, A.R AKISANYA a B MORIARTY. Bag design in isostatic pressing. *Materials & Design*. 2000, **21**(4), 259-262.
- [16] HAN, L.H., J.A. ELLIOTT, A.C. BENTHAM, A. MILLS, G.E. AMIDON a B.C. HANCOCK. A modified Drucker-Prager Cap model for die compaction simulation of pharmaceutical powders. *International Journal of Solids and Structures*. 2008, **45**(10), 3088-3106.

- [17] Cold isostatic pressing. In: *OpenLearn* [online]. 2017 [cit. 2019-04-19]. Dostupné z: <https://www.open.edu/openlearn/science-maths-technology/engineering-technology/manupedia/cold-isostatic-pressing>
- [18] WANG, J. a M.J. EDIRISINGHE. Ceramic Injection Molding. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier, 2016. ISBN 978-0-12-803581-8.
- [19] GROMADA, Magdalena, Adam ŚWIECA, Marek KOSTECKI, Andrzej OLSZYNA a Rafał CYGAN. Ceramic cores for turbine blades via injection moulding. *Journal of Materials Processing Technology*. 2015, **220**(15), 107-112.
- [20] BRAUN, T., S. GREINER, A. DIEPGEN, K. SCHRÖPPEL, D. DRUMMER a J. FRANKE. Additive metallization of injection molded ceramic components by a plasma-coating process. In: *Pan Pacific Microelectronics Symposium*. 2017, s. 1-10.
- [21] RIBEIRO, M.J., J.M. FERREIRA a J.A. LABRINCHA. Plastic behaviour of different ceramic pastes processed by extrusion. *Ceramics International*. 2005, **31**(4), 515-519.
- [22] JAFARNIA, Mohsen. Plastic State Forming. In: *D'source* [online]. b.r. [cit. 2019-04-19]. Dostupné z: <http://www.dsource.in/course/ceramics/plastic-state-forming>
- [23] JOHNSON, J.L. 14 - Sintering of refractory metals. *Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*. Woodhead Publishing, 2010, s. 356-388. ISBN 978-1-84569-562-0.
- [24] SANTOS, A.C. a S. RIBEIRO. Liquid phase sintering and characterization of SiC ceramics. *Ceramics International*. 2018, **44**(10), 11048-11059.
- [25] GERMAN, Randall. *Chapter Nine - Sintering With a Liquid Phase*. Boston: Butterworth-Heinemann, 2014, s. 247-303. ISBN 978-0-12-401682-8.
- [26] LEE, Sang-Ho, Sujarinee KOCHAWATTANA, Gary MESSING, John DUMM, Gregory QUARLES a Vida CASTILLO. Solid-State Reactive Sintering of Transparent Polycrystalline Nd: YAG Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006, **89**(6), 1945-1950.
- [27] BASU, Bikramjit a Kantesh BALANI. *Advanced Structural Ceramics*. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2011. ISBN 978-0-470-49711-1.
- [28] MAYO, M. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. *International Materials Reviews*. Taylor & Francis, 1996, **41**(3), 85-115.
- [29] KANG, Suk-Joong. *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*. 1. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. ISBN 0-7506-6385-5.
- [30] ASLAM, Kunhi. *Ceramics: Sintering and Microstructure*. 2008.
- [31] CARTER, C. a M. NORTON. *Ceramic materials: science and engineering*. New York: Springer, 2007. ISBN 0-387-46270-8.
- [32] TIANDAN, Chen. *The effective diffusion distance for the sintering of nanocrystalline ceramic powders*. Pittsburgh, 2008. Dissertation. University of Pittsburgh.
- [33] THRIDANDAPANI, Raghunath R., Diane C. FOLZ a David E. CLARK. Estimation of Activation Energies for Sintering 8 mol % Yttria-Zirconia Using Conventional and Microwave Heating. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. John Wiley & Sons, Ltd, 2014, **11**(5), 938-945.
- [34] XIE, Delong, Long WAN, Dongdong SONG, Shuai WANG, Feng LIN, Xiaoyi PAN a Jian XU. Pressureless sintering curve and sintering activation energy of Fe-Co-Cu pre-alloyed powders. *Materials & Design*. 2015, **87**, 482-487.
- [35] POUCHLÝ, Václav. *Slinování pokročilých keramických materiálů*. Brno, 2012, 78 s. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojní, Ústav materiálových věd a Inženýrství. Vedoucí práce Prof. RNDr. Karel Maca, Dr.

- [36] DIANTONIO, C.B. a K.G. EWSUK. Master sintering curve and its application in sintering of electronic ceramics. *Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*. Woodhead Publishing, 2010, s. 130-161. ISBN 978-1-84569-562-0.
- [37] FRUEH, T., I.O. OZER, S.F. POTERALA, H. LEE, E.R. KUPP, C. COMPSON, J. ATRIA a G.L. MESSING. A critique of master sintering curve analysis. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018, **38**(4), 1030-1037.
- [38] LEE, Yong-Shin, Sang-Jun LEE, Sangmok LEE, Eung-Zu KIM a Duck Jae YOON. Development of a Master Sintering Curve for Al-Mg Alloy. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2016, , 1-7.
- [39] MACA, Karel, Vaclav POUCHLY, Daniel DRDLIK, Hynek HADRABA a Zdenek CHLUP. Dilatometric study of anisotropic sintering of alumina/zirconia laminates with controlled fracture behaviour. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017, **37**(14), 4287-4295.
- [40] AN, K. a M. K. HAN. Microstructural Evolution Based on the Pressure-Assisted Master Sintering Surface. *Materials Science and Engineering*. 2005, (391), 66-70.
- [41] POUCHLY, V., K. MACA, Y. XIONG a J.Z. SHEN. Master Sintering Surface: A practical approach to its construction and utilization for Spark Plasma Sintering prediction. *Science of Sintering*. 2012, **44**(2), 169-175.
- [42] GHAZALI, Mohd. *Conventional Sintering Effects on the Microstructure and Electrical Characteristics of Low-Voltage Ceramic Varistor*. Rijeka: IntechOpen, 2018. ISBN 978-1-78984-282-1.
- [43] MAIZZA, Salvatore. Electric current activated/assisted sintering (ECAS). *Science and Technology of Advanced Materials*. 2009, **10**(5), 1-25.
- [44] GUO, Jingkun, Jiang LI a Huamin KOU. Chemical Preparation of Advanced Ceramic Materials. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2011, s. 429-454. ISBN 978-0-444-53599-3.
- [45] SUÁREZ, M. *Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials*. Rijeka: IntechOpen, 2013, s. 320-338.
- [46] HUANG, J.-L. a P.K. NAYAK. Strengthening alumina ceramic matrix nanocomposites using spark plasma sintering. *Advances in Ceramic Matrix Composites*. Woodhead Publishing, 2014, s. 218-234. ISBN 978-0-85709-120-8.
- [47] YUSHIN, Denis Igorevich, Andrey Vladimirovich SMIRNOV, Nestor Washington SOLIS PINARGOTE, Pavel Yurievich PERETYAGIN a Ramon TORRECILLAS SAN MILLAN. Modeling Process of Spark Plasma Sintering of Powder Materials by Finite Element Method. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications, 2015, **834**, 41-50.
- [48] KESSEL, Heinz, Juergen HENNICKE, Jürgen SCHMIDT, Thomas WEISSGAERBER, Bernd KIEBACK, Matthias HERRMANN a Jan RÄTHEL. "FAST" field assisted sintering technology-a new process for the production of metallic and ceramic sintering materials. *Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis 22: Pulvermetallurgie - Kompetenz und Perspektive*. Heimdall Verlag Witten, b.r.
- [49] RATZKER, Barak, Avital WAGNER, Maxim SOKOL, Sergey KALABUKHOV, Moshe P. DARIEL a Nachum FRAGE. Optical and mechanical properties of transparent alumina fabricated by high-pressure spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019, **39**(8), 2712-2719.
- [50] CHUVIL'DEEV, V.N., M.S. BOLDIN, A.V. NOKHRIN a A.A. POPOV. Advanced materials obtained by Spark Plasma Sintering. *Acta Astronautica*. 2017, **135**, 192-197.
- [51] ZHANG, Haibin, Zhipeng LI, Byung-Nam KIM, Koji MORITA, Hidehiro YOSHIDA, Keijiro HIRAGA a Yoshio SAKKA. Highly Infrared Transparent Nanometric Tetragonal

- Zirconia Prepared by High-Pressure Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, Ltd, 2011, **94**(9), 2739-2741.
- [52] BORRELL, Amparo, María Dolores SALVADOR, Victoria GARCÍA-ROCHA, Adolfo FERNÁNDEZ, Ernesto CHICARDI a Francisco J. GOTOR. Spark plasma sintering of $\text{Ti}_y\text{Nb}_{1-y}\text{C}_x\text{N}_{1-x}$ monolithic ceramics obtained by mechanically induced self-sustaining reaction. *Materials Science and Engineering: A*. 2012, **543**, 173-179.
- [53] MANGKONSU, Chuthathip, Ishikawa KUNIO, Lila BUNHAN, Radzali OTMAN a Ahmad-Fauzi NOOR. The Effect of Microwave Sintering on the Microstructure and Properties of Calcium Phosphate Ceramic. *Procedia Chemistry*. 2016, **19**, 498-504.
- [54] KERBART, Gabriel, Christelle HARNOIS, Christelle BILOT a Sylvain MARINEL. Pressure-assisted microwave sintering: A rapid process to sinter submicron sized grained MgAl_2O_4 transparent ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019.
- [55] KARAYANNIS, V. Microwave sintering of ceramic materials. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016, **161**(1), 1-7.
- [56] RAMESH, S., N. ZULKIFLI, C.Y. TAN et al. Comparison between microwave and conventional sintering on the properties and microstructural evolution of tetragonal zirconia. *Ceramics International*. 2018, **44**(8), 8922-8927.
- [57] TANG, C.Y., C.T. WONG, L.N. ZHANG, M.T. CHOY, T.W. CHOW, K.C. CHAN, T.M. YUE a Q. CHEN. In situ formation of Ti alloy/TiC porous composites by rapid microwave sintering of $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}/\text{MWCNTs}$ powder. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, **557**, 67-72.
- [58] COLOGNA, Marco, Boriana RASHKOVA a Rishi RAJ. Flash Sintering of Nanograin Zirconia in 5 s at 850°C . *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, Ltd, 2010, **93**(11), 3556-3559.
- [59] YU, Min, Salvatore GRASSO, Ruth MCKINNON, Theo SAUNDERS a Michael REECE. Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling. *Advances in Applied Ceramics*. Taylor & Francis, 2017, **116**(1), 24-60.
- [60] BIESUZ, Mattia a Vincenzo SGLAVO. Flash sintering of ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019, **39**(2), 115-143.
- [61] CALIMAN, L.B., E. BICHAUD, P. SOUDANT, D. GOUVEA a M.C. STEIL. A simple flash sintering setup under applied mechanical stress and controlled atmosphere. *MethodsX*. 2015, **2**, 392-398.
- [62] BIESUZ, Mattia, Jian DONG, Shuai FU, Yunlong LIU, Haiwen ZHANG, Degui ZHU, Chunfeng HU a Salvatore GRASSO. Thermally-insulated flash sintering. *Scripta Materialia*. 2019, **162**, 99-102.
- [63] DOWNS, John a Vincenzo SGLAVO. Electric Field Assisted Sintering of Cubic Zirconia at 390°C . *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, Ltd, 2013, **96**(5), 1342-1344.
- [64] RAFTERY, Alicia, João PEREIRA DA SILVA, Darrin BYLER, David ANDERSSON, Blas UBERUAGA, Christopher STANEK a Kenneth MCCLELLAN. Onset conditions for flash sintering of UO_2 . *Journal of Nuclear Materials*. 2017, **493**, 264-270.
- [65] FUJI-SPS | 25SERIES. *FUJI ELECTRONIC INDUSTRIAL CO., LTD.* [online]. b.r. [cit. 2019-03-27]. Dostupné z: http://fuji-sps.sakura.ne.jp/products/25series/e_25series.html
- [66] CHEN, Yuanzhi, Le ZHANG, Jian ZHANG et al. Fabrication of transparent ZnS ceramic by optimizing the heating rate in spark plasma sintering process. *Optical Materials*. 2015, **50**, 36-39.

- [67] KIM, Byung-Nam, Keijiro HIRAGA, Koji MORITA a Hidehiro YOSHIDA. Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009, **29**(2), 323-327.
- [68] MORITA, Koji, Byung-Nam KIM, Keijiro HIRAGA a Hidehiro YOSHIDA. Fabrication of high-strength transparent MgAl₂O₄ spinel polycrystals by optimizing spark-plasma-sintering conditions. *Journal of Materials Research*. Cambridge University Press, 2009, **24**(9), 2863-2872.
- [69] SHEN, Zhijian, Mats JOHNSSON, Zhe ZHAO a Mats NYGREN. Spark Plasma Sintering of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, 2002, **85**(8), 1921-1927.
- [70] SANTANACH, J. Gurt, A. WEIBEL, C. ESTOURNÈS, Q. YANG, Ch. LAURENT a A. PEIGNEY. Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth. *Acta Materialia*. 2011, **59**(4), 1400-1408.
- [71] DEMUYNCK, Maryse, Jean-Pierre ERAUW, Omer VAN DER BIEST, Francis DELANNAY a Francis CAMBIER. Densification of alumina by SPS and HP: A comparative study. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012, **32**(9), 1957-1964.
- [72] KALOUSEK, Radek, Jiří SPOUSTA, Jakub ZLÁMAL, Petr DUB, Tomáš ŠIKOLA, Zhijian SHEN, David SALAMON a Karel MACA. Rapid heating of zirconia nanoparticle-powder compacts by infrared radiation heat transfer. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017, **37**(3), 1067-1072.

SEZNAM ROVNIC

(3.1) Závislost velikosti částic a měrného povrchu	15
(3.2) Hnací síla slinování	19
(3.3) První Fickův zákon	21
(3.4) Druhý Fickův zákon	21
(3.5) Herringova rovnice	21
(3.6) Rychlost změny lineárního smrštění při slinování	23
(3.7) Závislost lineárního smrštění a hustoty	23
(3.8) Mezivýpočet rovnice (3.6)	23
(3.9) Mezivýpočet rovnice (3.8)	23
(3.10) Master sintering curve	23
(3.11) Master shrinkage curve	24
(4.1) Výpočet relativního objemu otevřených pórů	34
(4.2) Výpočet relativní hustoty	34
(4.3) Výpočet relativního objemu uzavřených pórů	34

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

Zkratka	Popis
AC	Střídavý proud
CP	Cold Pressing
CIP	Cold Isostatic Pressing
CRH	Constant Rate Heating
ECAS	Electric Current Activated/Assisted Sintering
EDS	Electric Discharge Sintering
FS	Flash Sintering
GB	Green Body
HIP	Hot Isostatic Pressing
HP	Hot Pressing
MCPD	Mean Curve Perpendicular Distance
MS	Microsoft
MSC	Master Sintering Curve
MSS	Master Sintering Surface
PECS	Pulsed Electric Current Sintering
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
SPS	Spark Plasma Sintering
SS	Spark Sintering
TZ3YSE	Keramický prášek ZrO_2 dopovaný 3 mol. % Y_2O_3
TZP	Tetragonální polykrystalický ZrO_2
USA	Spojené státy americké

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

Symbol	Jednotka	Popis
A	m^2	Plocha
A_{BET}	m^2	Měrný povrch
C	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Objemová koncentrace látky
d_p	m	Střední průměr částic
D	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Difuzní koeficient látky
D_1	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Difuzní koeficient (mřížková difuze)
D_b	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Difuzní koeficient (difuze po hranicích zrn)
D_g	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Difuzní koeficient (plynná difuze)
D_s	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Difuzní koeficient (povrchová difuze)
D_v	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Objemový difuzní koeficient
G	m	Střední velikost zrn
J	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Difuzní tok
J_a	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Atomový difuzní tok (Herringova rovnice)
K_B	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	Boltzmannova konstanta
L	m	Délkový rozměr
L_0	m	Počáteční délkový rozměr
m_m	kg	Hmotnost (mokrá)
m_o	kg	Hmotnost (nasycená)
m_s	kg	Hmotnost (suchá)
p	Pa	Tlak par
Q	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Aktivační energie
R	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molární plynová konstanta
t	s	Čas
T	K	Absolutní teplota
V_{orel}	$\%$	Relativní podíl otevřených pórů
V_{urel}	$\%$	Relativní podíl uzavřených pórů
x	M	Vzdálenost
γ	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	Povrchová energie
Γ	-	Geometrický faktor difuze
δ	m	Tloušťka hranice zrn
ε	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Okamžité smrštění
ε_0	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Počáteční smrštění
θ	$s\cdot\text{K}^{-1}$	Char. funkce slinování (závislá na teplotě a času)
μ_a	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Chemický potenciál (atomů)
μ_v	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Chemický potenciál (vakancí)
ρ	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Hustota
ρ_{H2O}	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Hustota vody
ρ_{teor}	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Hustota vody
ρ_{rel}	$\%$	Relativní hustota
ρ_s	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Teoretická hustota materiálu
ρ_0	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Počáteční hustota
Φ	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Char. funkce slinování (závislá na hustotě)
Ω_a	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	Atomový objem

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Rozdíl mezi agregáty a aglomeráty	16
Obr. 2 Schéma elektroforetické depozice [13]	16
Obr. 3 Schéma lisování: A) uniaxiální [16], B) izostatické [17]	17
Obr. 4 Injekční vstřikování – procesy [20]	17
Obr. 5 Schéma extruderu [22]	18
Obr. 6 Stádia procesu slinování [28]	19
Obr. 7 Základní jevy provázající slinování v důsledku hnací síly $\Delta(\gamma A)$ [29]	20
Obr. 8 Mikrostrukturální změny vyplývající z pohybu atomů při slinování [6]	20
Obr. 9 Mechanismy transportu materiálu během slinování [29]	21
Obr. 10 Kinetika aktivační energie	22
Obr. 11 Grafické znázornění MSS oxidu hlinitého slinutého v SPS [41]	24
Obr. 12 Schéma tlakového slinování: A) HP, B) HIP [42]	25
Obr. 13 Disipace elektrické energie mezi částicemi vzorku v SPS [45]	26
Obr. 14 Teplotní rozdíl během slinování v SPS [47]	27
Obr. 15 Srovnání časové úspory SPS oproti konvenčnímu slinování	28
Obr. 16 Schéma microwave sintering: A) beztlaké [57], B) s uniaxiálním tlakem [54]	29
Obr. 17 Uložení vzorku pro flash sintering: A) „dog bone“, B) peleta, C) tyč [60]	29
Obr. 18 Aplikace tepelné izolace během flash sintering [62]	30
Obr. 19 Forma ve vakuové komoře SPS včetně uspořádání grafitových rozpěr	32
Obr. 20 Průběh teploty slinování zvolených teplotních profilů	33
Obr. 21 Potřebný příkon elektrické energie ke slinování různými rychlostmi ohřevu	36
Obr. 22 Spotřeba elektrické energie pro slinování různými rychlostmi ohřevu	36
Obr. 23 Naměřené průměrné relativní hustoty vzorků	38
Obr. 24 Křivky průběhu smrštění během slinování	38
Obr. 25 Dosažení požadovaného relativního smrštění různými rychlostmi ohřevu	39
Obr. 26 Křivky průběhu relativní hustoty během slinování	39
Obr. 27 Dosažení požadované relativní hustoty různými rychlostmi ohřevu	40
Obr. 28 Závislost aktivační energie na rychlosti ohřevu při slinování	40
Obr. 29 Mikrostruktura vzorků s rychlostí ohřevu: A) 50 °C/min, B) 187 °C/min,	41
Obr. 30 Výsledky měření střední velikosti zrn v závislosti na rychlosti ohřevu	42

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Charakteristiky TZ3YSE.....	31
Tab. 2 Technické parametry zařízení SPS-625 [65].....	31
Tab. 3 Zvolené teplotní režimy.....	32
Tab. 4 Postup broušení a leštění	34
Tab. 5 Spotřeba elektrické energie	37
Tab. 6 Výsledky měření relativní hustoty	37
Tab. 7 Naměřené střední velikosti zrn.....	42